D. NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

*

EDITURA TEHNICĂ

Prof. Dr. doc. DUMITRU NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

VOL. I

CHIMIE GENERALĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1972

Tratatul de chimie anorganică, elaborat în trei volume, prezintă dezvoltat materialul chimiei anorganice la nivel superior.

Volumul I al lucrării cuprinde principalele probleme de chimie fizică anorganică. În lucrare se insistă asupra corelației dintre structura combinațiilor anorganice și proprietățile acestora, asupra forțelor interatomice și intermoleculare, asupra înțelegerii pe această bază a comportării și a reactivității moleculelor.

Din cele douăzeci și patru de capitole ale volumului, se menționează : legătura chimică, proprietățile electrice ale moleculelor, proprietățile magnetice ale ionilor și ale moleculelor, echilibrul chimic, cinetica chimică, termodinamica chimică, electrochimia, cataliza etc.

Pentru a mări valoarea formativă și a lărgi accesibilitatea lucrării, materialul este însoțit de demonstrații matematice și expus într-un mod metodic.

Tratatul se adresează inginerilor din industrie și din cercetare, chimiștilor din producție, celor din universități, profesorilor de chimie și doctoranzilor care se interesează de problemele chimiei anorganice la nivel superior. Tratatul poate fi utilizat pentru aprofundarea cunoștințelor și dezvoltarea lor de către studenții facultăților de chimie sau ai altor facultăți în care se studiază această disciplină.

Lucrarea poate fi considerată un material valoros în realizarea sarcinilor de perfecționare continuă, de reciclare postuniversitară.

Control științific: conf. **D. Totoescu**
conf. **Gavrilă Niac**
conf. **Dumitru Săndulescu**
Redactor: ing. **Greta Ferenbac**
Tehnoredactor: **Theodor Ivan**
Coperta: **Ștefan Pîrîu**

PREFAȚĂ

În secolul nostru, chimia, ca ramură fundamentală a științelor naturii, a cunoscut succese deosebite privind cunoașterea materiei și stabilirea legilor ei de transformare.

Rolul important al chimiei contemporane se datorește cercetărilor fundamentale realizate în ultimile trei decenii care au determinat în mare măsură progresul industriei chimice și a tuturor ramurilor industriale producătoare de bunuri materiale.

În țara noastră, industria chimică progresează într-un ritm rapid, acordîndu-i-se un loc important în dezvoltarea economiei noastre socialiste.

Aceasta a impus însă pregătirea de cadre cu o înaltă calificare, specialiști care să facă față cerințelor institutelor de cercetări și ale industriei noastre chimice.

În literatura științifică de specialitate se resimțea de multă vreme lipsa unui tratat de chimie anorganică.

Lucrarea, pe care autorii o pun acum la îndemîna cititorilor este concepută să apară în trei volume.

Primul volum se referă la principalele noțiuni de chimie fizică, absolut indispensabile chimiei anorganice moderne. Aceste noțiuni sînt expuse în mod riguros, cu toate demonstrațiile necesare pentru a mări valoarea formativă a lucrării, dar în același timp într-un mod cît mai accesibil pentru a extinde în acest fel sfera ei de folosire.

Volumul al doilea, prezintă elementele și combinațiile lor din subgrupele principale : zero și de la a șaptea pînă la a patra inclusiv.

Al treilea volum va cuprinde toate celelalte elemente și combinațiile lor principale.

Ultimele două volume conțin și o serie de capitole speciale, care întregesc lucrarea.

Expunerea sistematică a elementelor și combinațiilor lor face incontinuu apel la noțiunile teoretice moderne în scopul unei mai profunde înțelegeri a proceselor fizice și chimice.

Tratatul se adresează specialiștilor cu profil chimic sau înrudit, din industrie și cercetare. El poate fi folosit de doctoranzi precum și de studenții care intenționează să facă un studiu aprofundat.

Cadrele didactice din învățămîntul mediu, ca și toți acei care sînt interesați într-o perfecționare postuniversitară a cunoștințelor din acest domeniu, pot găsi în această lucrare un material bogat, nu însă enciclopedic.

În tratat se fac referiri sistematice la o nomenclatură rațională, care lasă, în general, mult de dorit în domeniul chimiei anorganice.

Pentru a nu amplifica volumul lucrării și pentru a indica totuși sursele care conțin o prezentare mai completă a problemelor tratate, am considerat necesar și suficient să menționăm autorii și anul apariției lucrărilor respective.

Volumele I și II sînt elaborate de Prof. Dr. docent D. Negoiu, iar volumul III va fi elaborat de Prof. Dr. docent P. Spacu, membru corespondent al Academiei R.S. România.

Avînd în vedere dimensiunile materialului prezentat și varietatea problemelor abordate, pe marginea acestuia, autorii sînt conștienți de proporția lipsurilor și consideră sesizarea lor ca un act de bunăvoință.

Prof. Dr. Doc. P. SPACU
Membru corespondent al Academiei R.S.România

CUPRINS

1

STORIC

Istoria chimiei se împarte în cinci perioade, după scopurile urmărite şi după principalele preocupări teoretice : 1) perioada veche, chimeotică, din timpuri preistorice pînă în jurul anului 300 e.n. ; 2) perioada alchimiei între anii 300 şi 1 500 ; 3) perioada iatrochimiei, între anii 1 500 şi 1 650 ; 4) perioada flogisticului, între anii 1 650 şi 1 765 ; 5) perioada modernă.

Perioada chimeotică. Principalele centre de cultură din antichitate au fost : China, India, Mesopotamia şi Egipt. Originea chimiei este atribuită de unele izvoare Egiptului, iar de altele, Chinei.

Chinezii cunoşteau cu mult înaintea erei noastre fabricarea prafului de puşcă şi fabricarea faianţei. Meşterii olari chinezi au folosit de peste 3 000 ani (î.e.n.) argila albă de pe colinele înalte de lîngă oraşul Ţindecen (*gaolen*=coline înalte). Chinezii cunoşteau sticla, coloranţii minerali, hîrtia de mătase, unele substanţe chimice (alcaliile caustice, oxidul galben de mercur), foloseau cuprul, fierul, plumbul şi unele aliaje, în special bronzul. Chinezilor li se atribuie descoperirea zincului, cunoscut şi sub numele de metal chinezesc (*sin*=chinez). Chinezii, coreenii şi japonezii, se pare că au cunoscut antimoniul din timpuri foarte vechi. „Cartea transformărilor" scrisă de savantul chinez V e i - P o - Y a n g (sec. II. î.e.n.), conţine idei alchimiste.

În India antică se foloseau cu mult înaintea erei noastre unele metale şi aliaje. Indienii fabricau instrumente de împungere din fier aliat cu mici cantităţi de platină sau argint, fabricau monede, foloseau boraxul la lipirea metalelor. Savantul indian K a n t i l a y a (sec. III. î.e.n.) a descris compuşi chimici şi metode de preparare. Multe idei alchimiste se găsesc în scrierile vechi indiene. În filozofia indiană veche se găsesc cele cinci „elemente primare" : pămîntul, apa, aerul, focul, eterul, din care ei considerau că se obţine lumea materială, elemente care se vor găsi şi în filozofia greacă.

Din textele plăcilor cu scriere cuneiformă, sau din studierea şi analiza unor obiecte vechi, s-a stabilit că în Mesopotamia se cunoaştea cu 3 000 ani î.e.n. extragerea unor metale din minereuri (fier, cupru, argint, plumb, staniu). Analiza unor oglinzi, statuete, cu o compoziţie aproximativ con-

stantă, datînd cu circa 4 000 ani î.e.n. pledează pentru o experiență înaintată.

Scrierile religioase ebraice confirmă cunoașterea și folosirea aurului, staniului, cuprului, plumbului, fierului și bitumului, cu circa 1500 ani î.e.n.

Industria textilă, a coloranților și tăbăcăria s-a dezvoltat prodigios la fenicieni cu 300 ani î.e.n. Fenicienii confecționau din piele scuturi, veșminte, burdufuri, pînze de corabie.

Egiptul antic, avansat din punct de vedere tehnic, este considerat de mulți istorici ca locul de origine al științei transformărilor — Chimia — . Denumirea de chimie vine de la *Chema* care în limba veche egipteană însemna nisipul aluvionar al Nilului, Egiptul însuși (Plutarh). Transmisă arabilor, această știință a primit prefixul „al" specific limbi arabe, transformîndu-se în „alchimie", fără a avea ceva comun cu perioada alchimistă de mai tîrziu. Procedeele egiptenilor, perfecționate, se vor transmite grecilor și prin ei, romanilor. Platon, Pitagora, Solon, Herodot s-au instruit în imperiul faraonilor. Egiptenii au cunoscut din timpuri imemorabile arta purificării aurului și argintului cu ajutorul plumbului. Poporul egiptean a adus ceramica, sticlăria și metalurgia la un asemenea nivel, încît, deși aceste ramuri au apărut în alte centre vechi, li se atribuie adesea ca loc de baștină Egiptul.

Egiptenii știau să coloreze sticla și s-o taie astfel, încît să imite pietrele prețioase. Aceasta impunea cunoașterea cuarțului, carbonaților de sodiu și de potasiu și a unor oxizi metalici. Egiptenii preparau culori și produse cosmetice atît din compuși minerali cît și vegetali, cunoșteau bine tehnica vopsirii fibrelor, știau să fabrice emailuri. Tehnica îmbălsămării folosită cu circa 2 000—3 000 ani î.e.n., era bazată pe procese chimice. Ochii artificiali ce împodobesc mumiile sînt din argint emailat cu multă măiestrie. Egiptenii foloseau mispickelul la topirea cuprului pentru a-l face mai dur. Mormintele din piramide atestă cunoașterea metalelor și prelucrarea lor cu circa 3 700 ani î.e.n. Probabil că egiptenii posedau cunoștințe temeinice în acest sens din perioada migrării lor din Asia (circa 8 000—9 000 ani î.e.n.). În Egipt, chimia era considerată de esență divină, „arta sfîntă".

Această artă s-a conservat la Alexandria, mare centru cultural al antichității.

Din Alexandria, cunoștințele chimice au trecut în Europa occidentală, transmise de arabi după cucerirea Egiptului (668 e.n.) „Arta sfîntă" a fost sursa de inspirație pentru perioada care a urmat, alchimia.

Grecia antică a lăsat o filozofie a naturii, pe baza căreia s-a înălțat mai tîrziu edificiul științei moderne. Concepțiile despre natură ale filozofilor greci antici, de un materialism spontan, naiv, simplist, se datoresc observației directe a naturii. Tendința de clasificare și simplificare a lucrurilor, necesară pentru înțelegerea lumii în diversitatea ei, a luat la filozofii greci o formă extremă. Ei au răspuns la întrebarea : care este elementul, materia primă din care provine tot ceea ce ne înconjoară ?

Thales din Milet, primul filozof al școlii ioniene (aproximativ 624—547 î.e.,n.) a considerat că principiul, baza a tot ce există, este apa. Afirmația lui Thales s-a bazat pe o observație superficială a naturii : plantele și animalele au nevoie de apă ; prin pierderea ei, ele se transformă în pămînt-cenușă. Deci acestea nu sînt altceva decît apă condensată sub diferite forme.

Anaximandru (611—541 î.e.n.), discipol al lui Thales, s-a remarcat printr-o tentativă de abstractizare. Elementul pe care l-a pus ca fundament al lumii nu are o formă concretă , el fiind abstract-apeiron. Unul dintre elevii lui Anaximandru, Anaximene (577 î.e.n.), a considerat aerul ca materie primă. Aerul, prin condensare, trece sub formă de nori, în apă (lichidă,) zăpadă, grindină, gheață (solid).

Xenofon (427—355 î.e.n.) fondatorul școlii eleatice, a emis ipoteza potrivit căreia tot ceea ce ne înconjoară are o existență eternă, nimic nu este creat. El a afirmat că tuturor fenomenelor le sînt proprii două principii contrare, unul activ, altul pasiv (căldura-frigul, lumina-întunericul etc.) și a conchis că principiile lumii materiale ar fi apa și pămîntul.

Heraclit din Efes (530—470 î.e.n.) a reluat aceste idei, prezentîndu-le într-o formă mai științifică, mai dialectică . Materia este veșnică, necreată de nici o forță, tot ceea ce există fiind într-o continuă transformare ca rezultat al luptei între forțe contrare : atracție-repulsie (iubirea și ura sînt cele două forțe generatoare pentru principalele procese : combinare, descomunere). Ca materie primă, Heraclit a considerat focul.

Filozofii greci observînd mai atent natura au fost nevoiți să admită un număr tot mai mare de elemente primare. Astfel, Empedocle din Agrigent-Sicilia (490—430 î.e.n.) a considerat lumea formată din patru elemente (stoicheia) : focul, aerul , apa și pămîntul.

Un moment important al gîndirii antice l-a constituit apariția doctrinei lui Leucip și Democrit asupra structurii corpusculare a materiei. Leucip (495 î.e.n.) împreună cu Democrit din Abdera (circa 460—370 î.e.n.) sînt autorii sistemului atomistic. Ei au emis ipoteza că toate elementele predecesorilor ar fi formate din particule extrem de mici, invizibile și imuabile, calitativ nediferențiate, formate din aceeași materie primară, numite atomi. Atomii se deosebesc prin dimensiuni, formă și mișcare. Oțetul înțeapă fiindcă atomii săi posedă țepi. Diversitatea obiectelor provine din amestecarea și așezarea diferită a atomilor. Cauza combinării și descompunerii rezidă în atomi, aceștia fiind considerați că posedă o mișcare interioară. Fundamentarea acestor ipoteze aparține lui Democrit, reprezentantul tipic al materialismului antic. Democrit a anticipat cu mai mult de două milenii principiul conservării materiei. Lui îi aparține celebra frază : „Nimic nu vine din nimic, nimic nu se pierde în nimic".

Anaxagora din Atena (500 — 428 î.e.n.) și Diogene (470 — î.e.n.) au avut idei apropiate de cele ale atomiștilor. Părerile atomiștilor au mai fost împărtășite — sporadic — de cîțiva reprezen-

tanţi: Epicur (342—271 î.e.n.), Lucreţius Carus (96—55 î.e.n.), Reluate mai tîrziu de P. Gassendi (1952—1655), concepţiile vechilor atomişti au reprezentat baza teoriei atomo-moleculare moderne.

Perioadei de înflorire a culturii ateniene îi urmează un declin caracterizat prin ignorarea observaţiei şi experienţei, apariţia retorismului exagerat, a metodei metafizice (sofiştii 450—400 î.e.n.) care desăvîrşeşte prin instaurarea idealismului lui Platon ca doctrină oficială.

O uriaşă influenţă asupra întregii culturi greceşti de mai tîrziu, asupra filozofilor scolastici din evul mediu a avut-o elevul lui Platon, Aristotel din Stagira (384-322), educatorul şi prietenul lui Alexandru Macedon (356—313 î.e.n.).

În opoziţie cu Platon, Aristotel a afirmat că esenţa lucrurilor nu este reprezentată de ideie ci se se găseşte în înseşi lucrurile. Aristotel a oscilat între materialism şi idealism. După el, obiectele constau din materie şi formă. Forma pură este gîndirea, raţiunea, divinitatea. Aspectul idealist al filozofiei sale a fost invocat ca punct de plecare al scolasticii medievale.

După Aristotel, eterul, o substanţă imaterială, umple universul şi determină ordinea şi continuitatea sa. Analog eterului, el admite existenţa altei substanţe imateriale-pneuma sau suflul vieţii — cauza funcţiilor vitale ale animalelor şi plantelor. Aristotel a admis, ca şi Platon cele patru elemente ale lui Empedocle care provin însă dintr-o materie primară, numită de astă dată hule. El a dat un conţinut nou noţiunii de element chimic. Pe lîngă componentele materiale precedente, foc, aer, apă şi pămînt, Aristotel înglobează în sfera acestei noţiuni şi însuşirile, calităţile, corpurilor. Aceste însuşiri sînt considerate ca avînd existenţă independentă. El a considerat că principalele elemente ale naturii sînt nişte „principii" abstracte, şi anume: căldura, frigul, umiditatea şi uscăciunea, care pot da, prin combinare două cîte două, celor patru „elemente" primordiale, vechi: pămînt, apă, aer, foc. Elementele reale, concrete, nu sînt altceva decît purtătorii proprietăţilor materiei: stare, culoare, duritate etc. La baza elaborării sistemului lui Aristotel stă observaţia unor fenomene din natură: de pildă: vaporii de apă din aer (uscaţi şi calzi), prin răcire, se condensează formînd rouă, apă lichidă (umedă şi rece), iar aceasta la o răcire mai înaintată se transformă în zăpadă-gheaţă (rece şi uscată). Aristotel a considerat că în interiorul pămîntului, sub acţiunea căldurii, se formează din apă şi pămînt: sărurile, pietrele, minereurile şi metalele. Aurul este un metal pur ce nu conţine pămînt şi din această cauză rezistă focului, în timp ce toate celelalte metale cunoscute în acea perioadă: argintul, cuprul, fierul, staniul, plumbul etc. conţin pămînt, motiv pentru care nu rezistă focului. Metalele, avînd la bază aceleaşi componente, se pot transforma unele în altele. Astfel, cuprul topit cu un anumit pămînt (blendă, ZnS) se transformă într-un metal nou, galben ca aurul (alama). Aceste idei şi observaţii — greşit interpretate —

vor constitui baza alchimiei de mai tîrziu, deşi alchimiştii pretind că inspiraţia lor este de origine divină.

Principiile şi elementele lui Aristotel s-au păstrat, cu mici corecţii, pînă la sfîrşitul secolului al XVIII-lea.

Ştiinţa şi arta greacă veche a influenţat cultura multor popoare noi, în dezvoltare. Cultura greacă în urma cuceririlor lui Alexandru cel Mare a devenit universală. Acelaşi rol l-au avut cuceririle romane de mai tîrziu.

În perioada respectivă se cunoşteau de către greci şi romani o serie de substanţe chimice. Cuprul şi aliajele sale, au fost folosite în războiul Troiei (1 000—900 î.e.n.). Folosirea bronzului este amintită în poemele homerice (aproximativ 1 000 î.e.n.). Staniul, după Aristotel, a fost utilizat ca material pentru confecţionarea monezilor de către Denis tiranul Siracuzei. În afară de extragerea aurului, argintului şi aurirea diferitelor metale (cupru), grecii şi romanii cunoşteau şi foloseau zincul şi aliajele lui, fierul, plumbul şi combinaţiile sale (galena, litarga, miniul, ceruzita), cinabrul, mercurul, auripigmentul (folosit în pictură), sulfura de antimoniu, sulful, carbonaţii de sodiu şi potasiu, clorura de amoniu, alaunul, alumina, sulful, acetatul .şi carbonatul de cupru etc.

Perioada alchimiei. Alchimia a apărut în secolul al III-lea la Alexandria şi în secolele VIII-IX la arabi. Alchimia a devenit doctrina chimică oficială pînă în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea (Europa occidentală). Ea este considerată „chimia evului mediu". „Arta sacră"care a inspirat alchimia, a luat sfîrşit, oficial, prin decretul lui Diocleţian din 296, care a ordonat arderea cărţilor egiptenilor despre chimia sau arta de a face (falsifica) aur şi argint. Atunci, a apărut cuvîntul „chimie" în scrierile oficiale.

Alchimia se baza pe două postulate apriorice: unitatea materiei şi existenţa unui agent misterios „piatra filozofală", capabil să transforme metalele comune în aur şi argint. După alchimişti, metalele comune sînt bolnave, deoarece prin încălzire îşi pierd luciul şi se transformă în cenuşi sau varuri (oxizi). Numai aurul este un metal perfect, deoarece rezistă focului. Piatra filozofală este agentul material al transmutaţiei, leacul împotriva bolii metalelor comune. Pentru vindecarea bolilor omului, alchimiştii căutau un echivalent al pietrei filozofale — elixirul vieţii — un produs care să prelungească viaţa şi să asigure chiar nemurirea.

Sistemul lui Aristotel a fost completat de alchimişti cu trei elemente reprezentînd „trei principii" : mercurul, lichid simbolizînd proprietatea metalică, deoarece toate metalele se topesc, sulful, reprezentînd inflamabilitatea, iar sarea, solubilitatea în apă şi gustul sărat. Toate obiectele din natură rezultă din combinarea sulfului cu mercurul, două „elemente" contrare ce provin, unul din aer şi foc (sulful), celălalt din apă şi pămînt (mercurul).

Se deosebesc trei etape ale alchimiei : greacă alexandrină, arabă şi latină din Europa apuseană medievală.

Principalul reprezentant al etapei greceşti alexandrine a fost Zosimos Panopolitanul (sec. III-IV). Zosimos a scris o carte asupra cuptoarelor şi aparatelor de chimie (de distilare şi sublimare).Aparatele de distilare erau cunoscute sub numele de ambix, cuvînt care adăugîndu-i-se prefixul arab „al", se foloseşte şi astăzi sub formă de alambic. Alţi reprezentanţi ai acestei perioade au fost Pelaj, Olympiodor (mijlocul sec. IV) etc. Aceştia au vorbit de macerare, concentrarea minereurilor şi alte operaţii.

Arabii, în urma cuceririi Egiptului antic (665 e.n.) venind în contact cu cultura şi ştiinţa antică şi le-au însuşit şi le-au dezvoltat. Alchimiştii arabi s-au preocupat în special de medicină şi farmacie. Denumirile de alcool, alcalii, borax, elixir, lac etc. au rămas de la arabi, succesorii neoplatonicienilor.

Geber (Djabir ibn Hayyan) (721-815), contemporan cu califul Harun-al -Raşid al Bagdadului (786—809), este cel mai important reprezentant al etapei arabe. Scrierile sale nu reprezintă aspecte mistice, ele referindu-se la descrierea precisă a proprietăţilor fizice şi chimice ale unor elemente (As, S, Au, Ag, Pb, Sn, Cu, Fe), oxizi, acizi, baze, săruri. El a descoperit acidul azotic, apa regală, a descris prepararea hidroxizilor alcalini, a clorurii de amoniu, a apei tari, a sublimatului corosiv, a oxidului galben de mercur. El a descris o serie de operaţii ca : sublimarea, reducerea, calcinarea, solubilizarea, coagularea etc. Cunoştiinţele arabe s-au răspîndit în Europa occidentală prin Spania (Cordoba).

Primele şcoli din etapa latină, în care se cunoşteau ştiinţe şi arta greacă, au fost înfiinţate la Palermo (1150), Facultatea de medicină din Montpellier, Universitatea din Paris (1220) etc.

Dintre cei mai de seamă reprezentanţi, se citează în primul rînd Albertus Magnus (1193—1280) care a studiat la Paris. El a recunoscut transmutaţia ca posibilă şi a considerat metalele drept combinaţii ale sulfului cu mercurul. Albertus Magnus a folosit prima dată denumirea de „vitriol de fier" pentru sulfatul de fier. S-a ocupat de o serie de combinaţii cu aplicaţii largi ca: clorură de mercur (I), (calomel), auripigment, cinabru, miniu, ceruză, acetat de plumb şi cupru etc.

Roger Bacon (1214—1294) care a studiat la Oxford şi Paris, a avut curajul ca, în plină perioadă de dominaţie a bisericii, să substituie autorităţii lui Aristotel, a cărui artă fusese declarată sfîntă, practica experimentală. A prevăzut dezvoltarea ulterioară a ştiinţei şi tehnicii. A studiat natura. A afirmat că aerul este un aliment al focului şi a descris praful de puşcă, prescriind reţete de fabricaţie. Bacon, deşi călugăr, a preconizat o ştiinţă în slujba omului.

Raymundus Lullus (1235) a descris cu multă exactitate unele operaţii : calcinarea tartrului, distilarea urinii, cupelarea argintului etc.

În Europa apuseană se practica metalurgia (Pb, Au, Ag) se fabrica sticla, se preparau culori, se folosea pulberea neagră (praful de pușcă) în război, s-a descoperit imprimeria (1440—1450), s-au pus la punct metode mai științifice pentru obținerea acizilor minerali, hîrtiei, oglinzilor etc.

Cele două țeluri urmărite de alchimiști—transmutația metalelor și panaceul universal — au imprimat cercetării un individualism extrem, un aspect profund mercantil. Rezultatele experiențelor, din interese personale, au fost păstrate strict secret și redactate în cel mai obscur limbaj, motive pentru care multe cercetări au rămas nedescifrate.

Perioada iatrochimiei. Începutul secolului al XV-lea reprezintă decăderea alchimiei. Ideile din perioada alchimiei au fost complet abandonate abia în secolul al XIX-lea.

Reforma chimiei a fost inițiată de T. Paracelsus (1493—1541) profesor de medicină la Bale (1526). El a atras medicina de la preocupările tradiționale spre chimia aplicată. De asemenea a considerat că țelul chimiei constă în tratarea bolilor, de unde și denumirea acestei perioade de iatrochimie (*iatros*=medic). Prepararea de medicamente devine scopul principal al chimiei. Deși inițial a fost adept al doctrinei alchimiste, Paracelsus s-a rupt definitiv de aceasta și a emis unele observații și idei înaintate. Paracelsus a admis că aerul participă la ardere, că staniul prin calcinare își mărește greutatea și că atunci cînd acidul atacă un metal, se degajă un gaz. Tot el a folosit pentru prima oară termenul de reducere, arătînd că metalele moarte (oxizii) pot fi reduse la metal, cu cărbune. A admis, totuși, posibilitatea transmutației metalelor, ceea ce reprezintă o reminiscență alchimistă. De asemenea s-a ocupat de aplicarea chimiei în patologie, fiziologie, terapeutică. Omul, a fost considerat de Paracelsus ca un compus chimic, și maladiile ca o alterație care poate fi combătută prin medicamente chimice. A. Libavius (1560), un elev al lui a descoperit tetraclorura de staniu.

Bazilius Valentinus (circa 1413) a scris cartea „Carul triumfal al antimoniului". El a considerat antimoniul printre cele șapte minuni ale lumii, capabil să dea sănătate și bogăție (servea la purificarea aurului). Bazilius Valentinus a descris o serie de substanțe (antimoniu, arsen, aer, salpetru) și procese chimice, a preparat o serie de medicamente. El a folosit pentru prima dată numele de bismut.

Georg Agricola (1494—1555) reformator în domeniul metalurgiei, a scris „Tratat asupra metalurgiei" și „De re metallica". În ultima lucrare au fost descrise mașini, cuptoare, instrumente, analiza minereurilor, separarea metalelor, cupelația, fabricarea sticlei, a prafului de pușcă, distilarea etc. G. Agricola a ironizat concepția alchimiștilor privitoare la metale care ar fi alcătuite din sulf și mercur.

Bernard Palissy (1499—1589), creatorul ceramicii franceze, reprezentantul chimiei tehnice și experimentale a secolului al XVI-lea, a preparat smalțurile pentru olărie, a folosit prima dată operația de recrista-

lizare pentru purificarea substanţelor solide şi a indicat îngrăşămintele chimice ca mijloc de îmbogăţire, în locul pietrei filozofale.

J. B. van Helmont (1577—1644) a descoperit corpurile invizibile pe care le-a numit gaze. A descoperit dioxidul de carbon şi a stabilit identitatea gazului obţinut prin arderea carbonului cu cel ce apare în fermentaţii şi cu cel ce se dezvoltă la tratarea carbonaţilor cu acizi. J. B van Helmont, a utilizat metode de evaluare a greutăţi şi a afirmat că pămîntul nu este un element, deşi l-a acceptat parţial pe Aristotel. În secolul al XVI-lea s-a dezvoltat deci un climat de cercetare ştiinţifică.

Secolul al XVII-lea, secolul marilor reforme, este caracterizat de apariţia unor organisme oficiale — academii, societăţi ştiinţifice — unde aveau loc întîlniri şi schimburi de idei între oamenii de ştiinţă. Au luat naştere astfel, Academiile de ştiinţe din Paris (1666), dei Lincei (1602), del Cemento (1657), Societatea regală din Londra (1659).

Robert Boyle (1627—1691), precursorul chimiei moderne, a proclamat metoda experimentală ca „singura metodă de la care se poate aştepta cel mai mare progres al unei ştiinţe utile". „Prepararea medicamentelor şi transmutaţia metalelor" sînt principii înguste. În cartea sa „The sceptical chemist" (Oxford 1661), Boyle a contestat natura elementară a pămîntului, a apei, a aerului, şi a focului şi a criticat cele trei elemente alchimiste — sulf, mercur, sare — ajungînd la noţiunea de element, valabilă şi astăzi, în anumite limite. „Înţeleg prin elemente — spunea Boyle — anumiţi corpi primordiali simpli şi neamestecaţi. Elementele sînt componentele din care sînt constituiţi toţi corpii numiţi amestecaţi". El a studiat aerul, metodele de aurire, gazele obţinute în reacţia dintre acizii minerali şi metale, dar a rămas mai mult un teoretician.

Johann Rudolph Glauber (1604—1668) a fost un chimist desprins de doctrina alchimistă, care apare la limita dintre alchimie şi chimia modernă, unul dintre cei mai desăvîrşiţi experimentatori ai secolului său. A descoperit sarea ce-i poartă numele (sulfatul de sodiu) şi reacţia dintre sarea de bucătărie şi acidul sulfuric din care rezultă acidul clorhidric. Glauber a descris o serie de preparate medicinale.

Perioada flogisticului. Elaborarea teoriei flogisticului este unanim atribuită lui Georg Ernst Stahl (1660—1743), medic german. Teoria lui este parţial legată atît de admiterea celor patru elemente ale anticilor cît şi de cele trei principii ale alchimiştilor, deoarece ambele doctrine susţineau că metalele sînt substanţe compuse. După Stahl, metalele sînt corpuri compuse dintr-un principiu inflamabil, flogiston (flogistic) şi materia pămîntoasă (oxidul, cenuşa, varul, cadavrul metalului). În timpul arderii, metalele pierd flogisticul, rămînînd varurile. Calcinarea varului cu substanţe bogate în flogistic (cărbune) regenerează metalele, deoarece cărbunele cedează flogisticul pe care îl conţine. S-a admis că hidrogenul este flogistic pur, datorită proprietăţilor lui reducătoare remarcabile. În teoria flogisticului, calcinarea metalelor (arderea) era o descompunere. Folosind balanţa, adepţii acestei teorii au constatat

că, ceea ce ei considerau elemente (varurile), sînt mai grele decît corpul compus (metalul). Pentru a explica faptul că varurile sînt mai grele decît metalele pure ei au admis ipoteza conform căreia flogisticul ar avea greutate negativă, şi deci, prin pierderea lui, corpurile devin mai grele. Deşi confuză şi eronată, teoria flogisticului a fost numită o eroare creatoare, fiind un exemplu de ideie acceptată fără critică. Pare curios că pe baza unor idei atît de şubrede, chimiştii timpului au reuşit să facă o serie de descoperiri care au determinat saltul la chimia modernă.

Cei mai importanţi chimişti din această perioadă au fost : Joseph Black, Henry Cavendish, Karl Wilhelm Scheele, Joseph Priestley etc., ale căror cercetări în domeniul gazelor au dus la realizări importante care vor înlătura teoria flogisticului.

Henry Cavendish (1731—1810) a studiat chimia gazelor, perfecţionînd tehnica manipulării lor (le măsoară densitatea, utilizează vase cu mercur pentru culegere). În anul 1766, Cavendish a preparat hidrogenul prin acţiunea acizilor asupra metalelor, reacţie observată de Paracelsus, studiată de J. B. van Helmont şi R. Boyle. Împreună cu J. Watt a sintetizat apa în eudiometru. A determinat compoziţia apei şi a aerului, fără a avea curajul să publice clar rezultatele. În anul 1784, Cavendish a definit azotul ca un individ chimic. În anul 1785 a prevăzut existenţa argonului (descoperit mult mai tîrziu—1894).

Joseph Priestley (1733—1804), autodidact, teolog, adept al teoriei flogisticului şi adversar al ideilor lui Lavoisier atras de studiul gazelor a ajuns la descoperirea oxigenului, elementul care va înlătura flogisticul şi, o dată cu el, întreaga teorie. Priestley a studiat gazele uşor solubile (acidul clorhidric, amoniacul, dioxidul de sulf, oxidul de carbon, oxidul de diazot) folosind metoda lui Cavendish de culegere pe mercur. A numit oxigenul „aer deflogisticat"

Karl Wilhelm Scheele (1741—1787), farmacist la Goeteborg şi Koping—Suedia, a fost unul dintre cei mai mari experimentatori ai tuturor timpurilor. Se spune despre Scheele că nu atingea un corp fără a face o descoperire (Dumas). Cu mijloace rudimentare, Scheele a făcut un număr uimitor de descoperiri din toate domeniile chimiei. El a descoperit acidul azotos, acidul fluorhidric, a preparat fosforul din oase, oxigenul prin aceeaşi metodă ca şi Priestley (a publicat rezultatele în anul 1777, deşi a executat experienţa în anul 1772), dioxidul de mangan, clorul, acidul arsenic şi compuşi ai arsenului, a descoperit fluorul, fără a-l putea izola însă. În chimia organică, Scheele a descoperit acizii lactic, tartric, citric, uric, benzoic, galic, oxalic, malic, glicerina etc.

În secolul al XVIII-lea, pornindu-se de la descoperirile adepţilor teoriei flogisticului, care au atins un nivel cantitativ ce necesita modificări în baza teoretică, are loc un salt calitativ la chimia modernă.

Perioada modernă, Momentul trecerii de la teoria flogisticului la chimia modernă a fost reprezentat de explicaţia reală, ştiinţifică, a fenomenului arderii şi de apariţia teoriei atomice.

Perioada modernă se caracterizează prin rezultate spectaculoase teoretice şi experimentale în privinţa structurii combinaţiilor chimice pe baza teoriei atomo-moleculare, prin rezultate spectaculoase în explicarea mecanismelor intime ale reacţiilor chimice şi a proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţelor.

Elucidarea problemei arderii revine celor doi mari chimişti ai secolului al XVIII-lea, Lomonosov şi Lavoisier.

Mihail Vasilievici Lomonosov (1711—1765) a enunţat legea conservării masei, lege fundamentală pentru chimie, care a permis folosirea sistematică a balanţei şi introducerea analizei cantitative. El a demonstrat practic legea conservării masei, pe care a exprimat-o într-o formă generală înglobînd şi legea conservării energiei descoperită cu un secol mai tîrziu. În lucrările sale a enunţat concepţia sa moleculară şi atomistă, susţinînd că substanţele simple se compun din particule materiale foarte mici pe care le-a numit atomi şi corpuri compuse, din particule mai complexe numite corpuscule. Corpusculele sînt moleculele.

Antoine Laurent Lavoisier (1743—1794) a avut un aport atît de mare în chimie, încît, multă vreme, se spunea : „Chimia este o ştiinţă franceză, a fost creată de Lavoisier al cărui nume rămîne nemuritor'' (Würtz). Lavoisier a manifestat o puternică libertate de gîndire, a fost un foarte bun şi îndemînatec experimentator, folosind pe scară largă balanţa. În anul 1787 a scris : „Tratat elementar de chimie'', care conţine idei ce au revoluţionat chimia şi care au reprezentat o călăuză de bază pentru chimişti. Lavoisier a adoptat noţiunea de element, fixată de Boyle, şi a întocmit o listă de elemente : lumina , caloricul (reminiscenţe ale teoriei flogisticului), oxigenul, azotul, hidrogenul, sulful, fosforul, carbonul, 17 metale şi unii oxizi. A verificat experimental, a generalizat şi a fundamentat legea conservării materiei.

Titlul de glorie al lui Lavoisier a constat în răsturnarea teoriei flogisticului. El a demonstrat prin analiză cantitativă că arderea este o combinare cu oxigenul şi că reducerea este o reacţie prin care oxidul (varul) pierde oxigen. A stabilit compoziţia apei şi a aerului. El a clarificat noţiunile de oxid, acid, bază, sare, considerînd că toţi acizii sînt combinaţii binare între un element şi oxigen (generator de acizi). S-a preocupat de nomenclatura chimică, creînd un limbaj chimic ştiinţific. Este creatorul analizei organice. El a introdus metoda analitică de măsurare a volumelor de gaze şi a greutăţilor corpurilor solide.

Introducerea balanţei şi a analizei cantitative în cercetarea chimică au condus la elaborarea legilor chimiei. J. B. Richter (1762—1807) şi C. F. Wenzel au emis într-o formă particulară legea proporţiilor definite. Atribuită lui Richter, legea echivalenţilor este o consecinţă a experienţelor de neutralitate dintre acizi şi baze efectuate de acesta.

Elaborarea legii proporţiilor definite a suscitat discuţii de lungă durată (1803—1807) între J. Proust şi C.L. Berthollet. Pentru C.L. Berthollet, creator al noţiunii de echilibru chimic, ideea compoziţiei constante a compuşilor nu are o bază reală, reacţiile chimice nefiind totale. Invocînd un bogat material faptic, Proust a demonstrat justeţea tezei constanţei compoziţiei corpurilor enunţînd legea proporţiilor definite.

În acelaşi timp (1802—1808), John Dalton (1766—1844) a enunţat legea proporţiilor multiple. Pe baza legilor ponderale, la care se adaugă în anul 1808 legea volumelor constante a lui J. L. Gay-Lussac (1778—1859), John Dalton, cratorul teoriei atomice, a reînviat atomismul antic. El a reluat noţiunea de atom, căruia i-a atribuit o greutate, a stabilit o serie de greutăţi atomice luînd ca bază greutatea hidrogenului (H=1). După Dalton, un corp simplu este format din atomi identici, rezultatul combinării dintre corpurile simple fiind un atom compus.

Teoria atomică a lui Dalton a fost completată de Amedeo Avogadro (1776—1850). Acesta a introdus (1811) noţiunea de moleculă, consecinţă a legii volumelor constante a lui Gay-Lussac. Noţiunea de moleculă, nefavorabil primită şi abandonată, a fost reînviată de Stanislao Canizzaro (1858). Astfel, discontinuitatea materiei a fost demonstrată.

Alessandro Volta în anul 1800 a descoperit pila electrică şi reacţiile chimice care se produc în pilă. Aceste descoperiri constituie începutul electrochimiei. Folosind electricitatea ca mijloc de investigaţie, H. Davy a descoperit sodiul, potasiul, bariul, calciul, stronţiul şi magneziul. Metoda de cercetare a lui H. Davy a fost preluată de J. L. Gay-Lussac şi de P. Thenard. Lucrările lor şi cele ale lui M. Faraday au consolidat electrochimia.

Michael Faraday (1791—1867) a pus bazele teoretice ale electrochimiei, stabilind în anul 1834 legile electrolizei, introducînd noţiunile de echivalent electrochimic, electroliză, electrolit, electrozi, anod, catod, ion, anion, cation. Legile electrolizei au arătat că ionii poartă sarcini electrice bine definite, fapt care a permis — mai tîrziu — măsurarea sarcinii electrice elementare a electronului. Numerele proporţionale create o dată cu descoperirea legilor lui Faraday şi a legilor lui Guy-Lussac şi Dalton au produs mari dispute între chimişti (lupta între atomişti şi echivalentişti).

Un mare chimist de la începutul secolului al XIX-lea a fost J. J. Berzelius (1779—1848), profesor la 'Universitatea din Stockholm. S-a dedicat stabilirii proporţiilor chimice în greutate, determinării maselor atomice, luînd ca bază pentru masa relativă oxigenul (O=100). Berzelius a reluat problema notaţiei chimice, pusă de Dalton, reprezentînd atomii prin iniţialele denumirilor latine. Simbolul creat de Berzelius reprezintă atomul cu greutatea sa. Berzelius a eliminat elementele impondera-

bile din tabela lui Lavoisier, a introdus noţiunile de izomerie (1830), polimerie (1831) şi alotropie (1841). El a creat teoria dualistă a legăturii chimice.

Berthollet a considerat că legătura chimică s-ar datora unei atracţii newtoniene. Berzelius a presupus că se datoreşte unei atracţii electrostatice între resturile pozitive şi negative ale atomilor. Teoria dualistă se aplică şi astăzi la combinaţiile ionice. A încercat abuziv să aplice teoria sa şi la compuşii organici neelectrolizabili, neionici. Acestui exces, contemporaneitatea i-a răspuns la rîndul său cu alt exces: abandonarea teoriei dualiste în explicarea legăturii chimice chiar şi la compuşii la care avea aplicabilitate.

Au apărut însă posibilităţi noi de determinare a maselor atomice şi anume: relaţia dintre densitate şi masa moleculară (Gay-Lussac), relaţia dintre căldura specifică şi masa atomică (legea lui P. L. Dulong, 1785—1838 şi A. T. Petit, 1791—1820), determinarea masei atomice cu ajutorul noţiunii de izomorfie (Eilhard Mitscherlich 1794—1836). S-au elaborat astfel tabele îmbunătăţite de mase atomice. Acestea au permis ca ipoteza englezului W. Prout (1815), care admitea că masa atomică a tuturor atomilor este un multiplu al masei atomului de hidrogen, să fie dovedită ca neştiinţifică. Teoria dualistă a fost criticată nu numai datorită apariţiei noţiunii de moleculă, ci şi datorită teoriei unitare care a apărut o dată cu apariţia chimiei organice.

Dezvoltarea chimiei organice. În perioada modernă s-a dezvoltat impetuos chimia organică. Utilizarea compuşilor organici datează din timpuri imemorabile. Preocupări în legătură cu compuşii organici, au existat şi înainte ca această ramură a chimiei să devină obiect de cercetare a chimiştilor.

A. S. Marggraff (1709—1782) a extras zahăr din sfeclă şi G. F. Rouelle (1703—1770) a extras în anul 1773 uree din urină. E. M. Chevreul (1786—1889) a descoperit că grăsimile naturale sînt amestecuri de stearină, margarină şi oleină separînd totodată acizii respectivi. Gay-Lussac (1815) a preparat cianogenul şi, ocupîndu-se cu reacţiile de substituţie, a introdus noţiunea de radical. J. Liebig şi Gay-Lussac, ocupîndu-se independent unul de acidul fulminic şi celălalt de acidul izocianic, au constatat în urma analizei cantitative că ambii corespund aceleeaşi formule chimice. Berzelius a propus pentru acest fenomen denumirea de izomerie. În sfîrşit, în anul 1828, F. Wöhler (1800—1882) a sintetizat ureea, fapt care a reprezentat un stimulent pentru cercetarea în chimia organică.

Existase pînă atunci concepţia că toţi compuşii organici sînt apanajul vieţii şi că ei nu pot fi sintetizaţi în laborator, chimistul putînd doar să analizeze, să studieze comportarea acestor compuşi (teoria forţei vitale). Între anii 1815 şi 1837, s-a dezvoltat, împotriva ideilor lui Berzelius, noţiunea de radical prin lucrările lui Dumas, Liebig, Wöhler, Péligot etc.

Jean-Baptiste André Dumas (1800—1884) a admis ipoteza lui Avogadro şi s-a ocupat de reacţiile de substituţie din chimia

organică (acidul acetic, transformat prin substituţie în acidul tricloracetic etc.), stabilind legile empirice ale substanţei şi teoria unitară. Împreună cu Laurent şi Gerhardt — creatorii teoriei tipurilor (în natură există molecule tip : amoniac, acid clorhidric, apă, hidrogen — din care prin substituţie se obţin celelalte corpuri compuse), a denunţat teoria dualistă. În anul 1839, Dumas a publicat memoriul celebru asupra acidului tricloracetic care a avut o influenţă hotărîtoare pentru lupta între Berzelius-Liebig (dualişti) şi Dumas-Laurent-Gerhardt (adepţi ai teoriei unitare). Aceştia din urmă au arătat că se pot înlocui trei atomi pozitivi de hidrogen cu trei atomi negativi de clor în acidul acetic, fără ca proprietăţile esenţiale (unitatea moleculei), ale acidului acetic, să se schimbe prea mult, deşi atomul de clor este diametral opus prin caracterul său, hidrogenului . Acidul tricloracetic obţinut prin substituţie este tot un acid ca şi acidul acetic. Deci molecula trebuie privită ca un edificiu unitar şi nu ca un edificiu dualist. Substituţia devine un proces caracteristic chimiei organice.

Berzelius, conform teoriei dualiste, a scris sulfatul de potasiu astfel (ca un sistem binar) : SO_3+K_2O. Laurent, luînd ca argument reacţia de substituţie dintre fier şi sulfat de cupru, a propus să se scrie formulele chimice ca un tot unitar şi reacţiile chimice sub forma :

$$SO_4Cu+Fe \longrightarrow SO_5Fe+Cu$$

Teoria unitară a lui Ch. Gerhardt şi A. Laurent s-a conturat în preajma anului 1848.

Lucrările lui E. Frankland (1825—1899) între anii 1845—1850 asupra compuşilor organometalici ale lui Williamson, Gerhardt şi Laurent referitoare la radicalii chimici au deschis calea noţiunii de valenţă.

Din lucrările de mai sus a reieşit că oxigenul are o capacitate de saturaţie de două ori mai mare decît hidrogenul (în sensul că se poate lega de doi radicali), azotul de trei ori mai mare, carbonul de patru ori mai mare. Această proprietate fundamentală a atomilor elementelor respective, numită atomicitate, bazicitate, a fost în sfîrşit numită valenţă.

În opoziţie cu părerile lui Gerhardt, după care formulele nu reprezintă dispoziţia atomilor, se dezvoltă tentative de a alcătui edificii moleculare.

August Kékulé (1829—1896), profesor la Gand a scris în anul 1861 un tratat de chimie organică în care apare structura nucleului benzenic. Pentru a explica izomeria derivaţilor ortodisubstituiţi, a emis ipoteza oscilaţiei dublei legături. Formularea nucleului benzenic a preocupat şi pe alţi cercetători : J. Dewar (1866—1867), Klauss (1867), A. Ladenburg (1869), A. Bayer (teoria tensiunilor). Kékulé, teoreticianul valenţei, admite valenţa patru pentru carbon în anul 1858, clasifică elementele după valenţă şi formulează unii compuşi în modul în care sînt cunoscuţi astăzi : CH_4, CCl_4, $COCl_2$, CS_2 etc. Tot el stabi-

leşte formula generală a seriei de hidrocarburi $C_n\ H_{2n+2}$. Frankland consideră valenţa ca o forţă variabilă, Kékulé ca una constantă, Mayer compară afinitatea cu o magnetizare.

Formulele plane, apărute în această perioadă, s-au dovedit însă insuficiente pentru explicarea unor fenomene ca rotaţia planului de polarizare al luminii de către unele substanţe (izomeria optică). Izomeria optică, descoperită de J. B. Biot (1774—1862) a fost atribuită de către L. Pasteur (1822—1895) disimetriei moleculare. Izomeria optică capătă o explicaţie mulţumitoare în urma admiterii de către A. Le Bell (1847—1930) şi J. H. van 't Hoff (1851—1911) — independent unul de altul, în anul 1874 a orientării spaţiale a valenţelor atomului de carbon spre vîrfurile unui tetraedru regulat. A apărut stereochimia care se ocupă cu aranjamentul spaţial al atomilor în molecule, cu un larg cîmp de aplicaţie în chimia organică.

A. Butlerow (1828—1886) a descoperit alcoolii terţiari şi a studiat o serie de substanţe organice. Între anii 1861—1864 a introdus conceptul de structură, prin care a înţeles că unui compus îi corespunde o singură formulă raţională, proprietăţile lui depinzînd de modul de aranjare a atomilor în moleculă şi de influenţa lor reciprocă. O dată stabilite şi introduse noţiunile fundamentale de valenţă, tetravalenţa atomilor de carbon şi teoria structurii chimice, chimia organică posedă baza teoretică pentru sistematizarea cercetării în acest domeniu. Sinteza organică ia un mare avînt.

Marcelin Berthelot (1827—1907) a demonstrat că se poate face sinteză totală pornind de la corpurile simple. Astfel, el a sintetizat alcoolul etilic, izocianatul de etil, acidul formic, alcoolul metilic, acetilena, benzenul, acidul oxalic etc. Dezvoltarea sintezei organice a dus la apariţia şi dezvoltarea industriei organice.

La sfîrşitul secolului trecut punctul de atracţie îl constituia chimia organică (hidrogenarea catalitică cu nichel — P. Sabatier şi J. B. Senderens; compuşii organo-magnezieni — V. Grignard; sinteza zaharurilor şi studiul substanţelor proteice — Emil Fischer).

Dezvoltarea chimiei fizice. A doua jumătate a secolului trecut a însemnat şi un avînt al chimiei fizice. S-a dezvoltat în primul rînd termochimia (energetica). Primele determinări de călduri de reacţie aparţin lui Laplace şi Lavoisier care au construit primul calorimetru. Legea de bază a termochimiei—cantitatea de căldură ce se dezvoltă într-o reacţie depinde numai de starea iniţială şi cea finală, indiferent de drumul parcurs—a fost elaborată de G. Hess (1802—1856) în anul 1840. Sucesorii săi leagă căldura de reacţie de cauza care face ca diferitele corpuri să reacţioneze între ele, adică de afinitatea chimică, afirmînd că aceasta ar fi măsura afinităţii — J. Thomsen (1826—1909). M. Berthelot (1827—1907) a admis că se produc acele reacţii în care se degajă cea mai mare cantitate de căldură. A. F. Horstmann (1842—1929) în anul 1870 şi J. W. Gibbs (1839—1903) încearcă să introducă principiile

termodinamicii la reacțiile chimice, iar W. Nernst afirmă că: „Energia liberă—o funcție termodinamică — și nu căldura de reacție ar fi o măsură a afinității".

Procesele de echilibru chimic au fost observate și semnalate pentru prima dată de C. L. Bertholet (1748—1822). H. S. C. Deville (1818—1881) studiind reacțiile de disociere termică a apei a constatat că disocierea este limitată de reacția inversă și a regăsit reacțiile de echilibru ale lui Bertholet, mult criticate în momentul apariției lor. Prima interpretare teoretică a reacțiilor de echilibru a fost dată de J. W. Gibbs care a enunțat regula fazelor (1874). Din regula fazelor se observă că echilibrul depinde de condiții (presiune, temperatură, componenți), putîndu-se determina parametrii independenți ai unei reacții. H. Le Chatelier și J. H. van 't Hoff au studiat acțiunea presiunii și temperaturii asupra acestor reacții, stabilind sensul de deplasare al echilibrului.

S-a studiat de asemenea, rolul timpului în reacțiile de echilibru (luînd naștere cinetica chimică) (C. Wilhelmy 1818—1864) și în sfîrșit, acțiunea concentrației componenților (Berthelot și Péon de Sainte Gilles-1862). Aceste observații au fost concentrate de către M. Guldberg (1836—1902) și P. Waage (1833—1900), în legea echilibrului chimic, cunoscută sub numele de legea acțiunii maselor (1864).

Cataliza a apărut la începutul secolului trecut. G. R. Kirchhoff (1808) a observat transformarea amidonului într-o substanță dulce în prezența unui acid care nu se consumă în reacție (catalizator). P. Thénard a descompus apa oxigenată cu metale fin divizate care nu se consumă. J. W. Döbereiner a ars hidrogenul cu oxigenul din aer pe platină etc. Cauza fenomenului a fost explicată de Berzelius prin intermediul „forței catalitice". Astăzi se cunosc multe teorii pentru acest fenomen de mare actualitate.

Studiul soluțiilor a permis să se lărgească sfera cunoștințelor în ce privește starea moleculelor în soluție. F. M. Raoult (1830—1901) și J. H. van't Hoff, ocupîndu-se de soluții, au stabilit modificarea temperaturii de fierbere a soluțiilor față de cea a dizolvantului (ebulioscopie) și a punctului de înghețare al soluției față de al dizolvantului (crioscopie) și legile presiunii osmotice, reușind să determine masele moleculare ale substanțelor dizolvate, care nu suferă transformări. Inaplicabilitatea legilor lui Raoult și van't Hoff la compușii anorganici, pentru care se obțineau valori mai mari decît masele molculare reale, au condus pe Svante Arrhenius (1887) la elaborarea teoriei disociației electrolitice, care explică abaterile de mai sus, furnizînd baza explicării legilor electrolizei stabilite de M. Faraday.

În a doua jumătate a secolului trecut s-a dezvoltat spectroscopia, descoperită de I. Newton (1672). Aceasta a fost aplicată în analiza chimică de G. R. Kirchhoff (1824—1887) și R. E. Bunsen (1811—1899) (analiza spectroscopică). Descoperirea rubidiului și a cesiu-

lui de către R. W. Bunsen şi G. R. Kirchhoff (1860—1861) a taliului de către Crookes (1861), a galiului de către Lecoq de Boisbaudran (1875), element prevăzut de Mendeleev, a heliului de către J. Janssen în protuberanţele soarelui etc. s-a făcut pe cale spectroscopică.

Secolul al XX-lea este secolul descoperirii energiei atomice, secolul dezvoltării impetuoase a chimiei fizice. Discontinuitatea materiei, admisă de peste o jumătate de secol, nu putea fi verificată prin analiză chimică decît parţial, analiza chimică nepermiţînd decît determinarea maselor relative. Realitatea moleculelor a fost pusă în evidenţă de botanistul englez R. Brown (1822). Astăzi există peste 20 de metode pentru determinarea numărului lui Avogadro şi deci a masei reale sau absolute a atomilor.

Razele X, descoperite de W. C. Röntgen (1845—1923), în anul 1895, au fost folosite de W. H. Bragg (1862—1914) şi W. L. Bragg (1890) la determinarea distanţei dintre particule şi a numărului lui Avogadro (1912).

Ocupîndu-se cu studiul spectrelor de raze X, H. G. J. Moseley (1887—1915) a stabilit un criteriu mai bun de clasificare a elementelor după masele atomice, numărul de ordine, eliminîndu-se astfel unele dezavantaje ale sistemului lui Mendeleev. Cu raze X se studiază aranjarea particulelor în reţele cristaline.

Descoperirea radioactivităţii, din întîmplare, de către H. Becquerel (1852—1908), în anul 1896, a fost o mare cucerire a perioadei moderne. Doi ani mai tîrziu, Pierre Curie (1859—1906) şi Marie Curie (1867—1934), distinsă de două ori cu premiul Nobel, au izolat radiul şi poloniul dintr-un minereu de uraniu, iar în anul următor, A. Debierne a decelat actiniul în pehblendă. Lista elementelor radioactive s-a îmbogăţit. Acest fenomen a fost explicat abia în anul 1903, de E. Rutherford (1871—1937) şi F. Soddy. S-au stabilit cele trei familii radioactive. F. Soddy a introdus noţiunea de izotop-izotopie iar mai tîrziu, împreună cu K. Fajans a enunţat legile deplasărilor radioactive. Toate acestea au dus la reconsiderarea noţiunii de element. Elementul este alcătuit din toate speciile de atomi, care au acelaşi număr de ordine, avînd numere de masă diferite şi proprietăţi fizice şi chimice aproape identice. Studiul izotopilor a luat o mare amploare o dată cu descoperirea spectrografului de masă, construit de J. J. Thomson (1857—1940) în anul 1913 şi perfecţionat de F. W. Aston (1877—1945) şi A. Dempster în anul 1935.

Chimia nucleară, chimia secolului al XX-lea, îşi face apariţia în anul 1919, cînd E. Rutherford a provocat prima dezintegrare artificială a unui element stabil. Dezvoltarea chimiei nucleare a dus la construirea şi perfecţionarea acceleratoarelor de particule. Au fost posibile o serie de descoperiri importante, printre care cea a elementelor transura-

nice. Radioactivitatea artificială este legată de numele lui Irène Curie și Frédéric Joliot (1934).

Construirea primului reactor nuclear de către Enrico Fermi (1934), descoperirea fisiunii nucleare de către O. Hahn și F. Strassmann (1939) și cu aceasta bomba atomică, descoperirea fuziunii nucleare, bomba termonucleară, dirijarea energiei degajate în procesele nucleare, sînt probleme contemporane.

Sfîrșitul secolului al XIX-lea a pus problema construcției interne a atomului, problemă care este rezolvată satisfăcător în primele decenii ale secolului al XX-lea. Existența electronilor și a ionilor a fost descoperită în urma experiențelor de descărcări în gaze. Studii asupra sarcinii specifice, sarcinii elementare și masei electronului au fost întreprinse de către J. J. Thomson (1897) și R. A. Millikan (1910). Descoperirea constituției electrice a atomului, care în exterior apare neutru, a pus problema aranjării acestor particule cu sarcini contrare. Au apărut primele modele de atomi : J. J. Thomson a elaborat un model care nu explică cele mai simple proprietăți și comportări, iar E. Rutherford a imaginat modelul planetar, completat de către Niels Bohr (1885—1962) și A. Sommerfeld (1868—1951). Niels Bohr (1913) bazîndu-se pe teoria cuantică a lui Max Planck (1900), pe efectul fotoelectric (1905), pe experiențele lui J. Franck și G. Hertz, care dovedesc experimental absorbția cuantificată a energiei, a emis unele ipoteze principial diferite de mecanica clasică, fapt ce a permis apariția mecanicii cuantice. Aplicarea mecanicii cuantice la chimie (E. Schrödinger—1926, W. Heitler și F. London — 1927, A. Sommerfeld, L. Pauling etc.) a dat naștere chimiei cuantice.

Cercetările moderne au arătat că numărul particulelor elementare este mult mai mare și că structura atomului este mult mai complexă. Au fost descoperite astfel : neutronul (J. Chadwik — 1932) care împreună cu protonul (R. Rutherfort — 1920) alcătuiesc nucleele atomice, pozitronul (C. Anderson — 1932), neutrinoul (W. Pauli, E. Fermi — 1934), mezonii (H. Iukawa — 1935). S-au descoperit o serie de antiparticule (protoni — antiprotoni, pozitronul, antiparticula electronului etc.), care complică studiul materiei, ridicînd problema existenței unei antimaterii.

Structura nucleului atomic a impus cercetări teoretice și experimentale dificile. S-au elaborat unele modele de nuclee atomice. Unii admit o structură analogă învelișului de electroni, adică o structură în straturi, iar alții (Niels Bohr — 1939) compară nucleul cu o picătură de lichid.

O altă problemă care a preocupat și care preocupă chimia modernă este teoria legăturii chimice. Abia în anul 1916, W. Kossel și G. N. Lewis (1875—1946) au elaborat o teorie cu adevărat unitară a legăturii chimice, teoria electronică a valenței, în care, cele două teorii mai sus menționate se

integrează şi-şi găsesc domeniul de aplicaţie. Teoria electronică a valenţei a fost dezvoltată de J. Langmuir (1919) şi Lewis (1923). Mai tîrziu (1927), W. Heitler şi F. London au dat prima interpretare matematică pentru legătura covalentă. Au apărut şi s-au dezvoltat metode de calcul pentru unele proprietăţi ale moleculelor covalente : metoda L.C.A.O. iniţiată de J. E. Lenard-Jones (1929), cu variantele F. Hund (1928—1931), R. S. Mulliken (1932) şi E. Hückel (1931). Metoda legăturii de valenţă, iniţiată de L. Pauling (1931) şi dezvoltată de G. Wheland, este o altă variantă a metodelor de mai sus. Teoria hibridizării are un aport deosebit în domeniul legăturii covalente (L. Pauling — 1931, L. Sherman — 1937, D. Kimball — 1940).

În domeniul combinaţiilor ionice şi complexe s-a dezvoltat teoria cîmpului liganzilor (H. A. Bethe — 1929, J. H. Van Vleck — 1932, A. Hartmann şi H. Schläfer—1951; Y. Tanabe şi S. Sugano — 1954; C. K. Jörgensen — 1954, C. Furlani — 1956). Pentru a explica unele proprietăţi ale substanţelor s-a admis legătura de un electron, de doi sau trei electroni, legătura mono, di sau policentrică, legătura coordinativă, dativă, legătura electrovalentă, metalică, van der Waals, de hidrogen etc.

Dezvoltarea chimiei anorganice. O preocupare deosebită a secolului trecut a fost sistematizarea elementelor. După lucrările lui J. W. Döbereiner (triadele—1829), ale lui B. E. Newlands (octavele—1864), ale lui L. Meyer (1830—1895), D. I. Mendeleev 1834—1907) a enunţat legea periodicităţii (1869), elaborînd sistemul său periodic, în care elementele sînt aranjate în ordinea maselor atomice, ţinîndu-se seamă în acelaşi timp de proprietăţile lor fizice şi chimice.

Chimia anorganică, cunoaşte la sfîrşitul secolului trecut o înflorire· Henri Moissan (1852—1907) a descoperit fluorul (presupus de un secol şi jumătate), a folosit tehnica temperaturilor joase şi înalte, a obţinut cromul, carburile, diamantul artificial, şi alţi compuşi. Experienţele lui Moissan au dus la introducerea cuptoarelor în metalurgie. Au apărut metode noi de analiză — metalografia şi analiza termică, aplicate în studiul aliajelor. Le Chatelier a descoperit cuplul termoelectric, folosit în metalurgie.

Lord Rayleigh (1842—1919), W. Ramsay (1852—1916) şi M. Travers au adăugat o nouă grupă sistemului periodic, gazele rare (1894). Un alt succes al chimiei anorganice îl constituie realizările obţinute în cercetarea pămînturilor rare (J. Gadolin — 1794, A.G. Ekeberg —1797, M. H. Klaproth — 1804, J. J. Berzelius — 1814, C. G. Mosander — 1793, Auer von Welsbach — 1885, G. Urbain — 1907), punîndu-se la punct o metodă de separare a acestora (Urbain).

Teoria dualistă cade ca urmare a descoperirii reacţiilor de substituţie şi reînvie ca un dualism modern, o dată cu apariţia teoriei disociaţiei electrolitice. Un alt dualism special apare în domeniul combinaţiilor complexe.

După încercările lui C. W. Blomstrand (1869) şi S. M. Jorgensen (1889) de a scrie formule structurale bazate pe valenţă, în anul 1893, A. Werner (1866—1919) a renunţat la formulele acestora şi a introdus noţiunile de valenţă secundară, coordinaţie, număr de coordinaţie. Werner a admis forme geometrice definite ale combinaţiilor complexe, explicînd astfel, izomeriile.

În domeniul chimiei anorganice în perioada contemporană, s-a dezvoltat studiul ciclurilor anorganice : fosfornitrilii, metafosfaţii, siloxanii etc. S-a strîns un material experimental atît de bogat încît tinde să rivalizeze cu chimia heterociclurilor organice. De o deosebită atenţie se bucură, în ultimii ani, chimia stărilor inferioare de valenţă (G. Herzog, R. Taube).

La limita dintre chimia anorganică şi chimia organică s-a dezvoltat studiul compuşilor organo-metalici, W. Schlenk, A. N. Nesmeianov, H. Gilman şi alţii au dat o deosebită amploare domeniului.

Dezvoltarea chimiei în România. D. Cantemir a introdus (1673—1723) primele noţiuni teoretice şi practice de chimie în ţara noastră. Cunoscător al operei lui van Helmont, D. Cantemir, a expus doctrina chimică şi filozofică a acestuia.

În anul 1830 la Iaşi a luat naştere un cerc de lectură, care s-a transformat în anul 1831 în ,,Societatea de medici şi naturalişti''. Aceasta a început studiul bogăţiilor ţării. Din această societate au făcut parte, alături de fondatorii ei Gh. Asachi şi mitropolitul Veniamin Costache şi membrii străini : Al. von Humboldt, J.J. Berzelius şi J.F. Gmelin.

Apariţia unui învăţămînt superior organizat a fost legată de înfiinţarea Academiei Mihăilene (1835), în programul căreia intra fizica şi chimia. Dacă în Moldova au apărut primele orientări spre organizarea unui învăţămînt superior, în schimb, în Muntenia au apărut primele laboratoare de cercetare chimică înfiinţate de Carol Davila (1828—1884) şi Alfred Bernath (1835—1924).

Experienţa acumulată de Academia Mihăileană a dus la înfiinţarea celor două universităţi din Iaşi (1860) şi Bucureşti (1864). Printre primii profesori de chimie ale celor două Universităţi se numără Ştefan Micle (1820—1879) la Iaşi şi Alexe Marin (1814—1895) la Bucureşti.

Unul dintre primii chimişti cu studii de specialitate, care a contribuit prin descoperirile sale la crearea unui climat chimic în ţara noastră, a fost Nicolaie Teclu (1839—1916). El a studiat problema arderii, problema amestecurilor explozive, tehnologia hîrtiei etc., şi a construit becul care îi poartă numele.

Adevăraţii întemeietori ai şcolii româneşti de chimie au fost Petru Poni la Iaşi, şi C. Istrati, la Bucureşti.

Petru Poni (1841—1925) format la şcoala franceză, a ajuns profesor de chimie la Universitatea din Iaşi în anul 1878. Lui i se datoreşte apariţia primelor manuale de chimie şi fizică folosite aproape 50 de ani ;

a înfiinţat primul laborator de lucrări practice (1883), a cercetat solul şi subsolul românesc şi a făcut studii referitoare la stabilirea compoziţiei chimice a petrolului. Poni a înfiinţat: „Buletinul societăţii de medici şi naturalişti din Iaşi", „Societatea de fizică", „Societatea de ştiinţe din Iaşi", cu publicaţia sa „Analele ştiinţifice ale Universităţii din Iaşi", şi a pregătit numeroşi chimişti.

C o n s t a n t i n I s t r a t i (1850—1919), profesor la catedra de chimie organică (1886—1918) a Universităţii din Bucureşti şi-a început activitatea în domeniul medicinei sub auspiciile lui Carol Davila, însă ulterior s-a consacrat chimiei. A studiat la Paris cu Friedel şi şi-a trecut doctoratul cu teza „Despre derivaţii cloruraţi ai etilbenzenului şi unele observaţii cu privire la punctele de fierbere în seria aromatică".

I s t r a t i a descoperit o clasă de coloranţi—franceinele. El şi-a canalizat activitatea ştiinţifică spre studierea bogăţiilor naturale ale României (a descoperit o substanţă nouă în plută—friedelina). C. Istrati a iniţiat la noi analiza organică şi a scris un tratat despre nomenclatura în chimia organică. Opera didactică „Curs elementar de chimie" şi cea ştiinţifică a sa, pe lîngă crearea unei şcoli româneşti de chimie, au făcut cunoscute peste hotare succesele chimiei româneşti.

A l f o n s S a l i g n y (1853—1903) a organizat laboratorul Şcolii Politehnice din Bucureşti. E m i l R i e g l e r (1854—1929) a propus metode originale pentru analiza biochimică şi a inventat instalaţii de laborator. L a z ă r E d e l e a n u (1861—1931) a avut o bogată activitate de cercetare în cadrul laboratorului de chimie organică al Universităţii din Bucureşti. Se menţionează din activitatea sa ştiinţifică rafinarea petrolului lampant cu dioxid de sulf.

La cele două universităţi s-au pregătit numeroase personalităţi care, pe lîngă activitatea educativă-didactică, au continuat activitatea de cercetare chimică iniţiată de pionierii chimiei româneşti.

Printre aceştia se numără A n a s t a s i e O b r e g i a (1854—1937) care a ocupat postul de profesor de chimie organică la Universitatea din Iaşi. S-a ocupat cu studiul coloranţilor, probleme de stereoizomerie şi sinteză organică. Studii sistematice efectuate asupra petrolului românesc i-au adus numirea ca profesor la catedra de tehnologie a Universităţii din Iaşi (1912).

Urmaşul lui P e t r u P o n i la catedra de chimie anorganică din Iaşi (1922) a fost N. C o s t ă c h e s c u (1876—1939) care, a continuat tradiţia şcolii ieşene de studiere a bogăţiilor naturale ale ţării, printre care un loc de frunte îl ocupă petrolul şi a dezvoltat în ţara noastră o nouă ramură a chimiei — chimia combinaţiilor complexe.

R a d u C e r n ă t e s c u (1894—1958), a fost primul pcofesor de chimie analitică al Universităţii ieşene. Activitatea sa ştiinţifică a început cu lucrări din domeniul chimiei analitice pe care le-a completat cu metode fizico-chimice şi lucrări din domeniul chimiei combinaţiilor com-

plexe. El a adus o contribuţie însemnată în domeniul chimiei biologice (a sintetizat substanţe cu acţiune bacteriostatică).

G. G. L o n g i n e s c u (1869—1939) a fost numit profesor la Universitatea din Bucureşti în anul 1906. A scris : Curs metodic de chimie şi mineralogie, Curs de analiză calitativă, Analiza cantitativă, Curs de chimie anorganică. După teza de doctorat intitulată „Asupra acizilor aminici din seria alifatică" activitatea de cercetare a lui G.G. Longinescu s-a îndreptat în domeniul analizei gravimetrice. Este cunoscută formula sa asupra asociaţiei moleculare.

În cadrul catedrei de chimie organică a Universităţii din Bucureşti s-a remarcat Ş t e f a n M i n o v i c i (1867—1935), elev al lui Istrati şi continuator al său la conducerea catedrei de chimie organică (1918—1925). În afară de cercetări preţioase din domeniul chimiei organice (studii asupra oxazolilor, imidazolilor, condensarea cianhidrinelor etc.) a scris un tratat în care sînt descrise metode de analiză calitativă, cantitativă, toxicologică şi biologică. El a luptat pentru crearea Societăţii de Chimie din România (1919).

E. A n g e l e s c u (1896—1967) profesor de chimie organică la Universitatea din Bucureşti (1935) a introdus metodele fizico-chimice în activitatea de cercetare, în chimia organică. Pe lîngă cercetări de chimie organică aplicată, E. Angelescu a adus valoroase contribuţii în domeniul chimiei coloidale.

Concomitent cu această prodigioasă activitate chimică desfăşurată în cele două centre universitare, Iaşi şi Bucureşti, şcoala de chimie în cel de-al treilea centru universitar de la Cluj, a fost reprezentată de G h. S p a c u, A d r i a n O s t r o g o v i c i şi de I o n T ă n ă s e s c u.

La înfiinţarea Universităţii din Cluj (1919), lui G h e o r g h e S p a c u (1883—1955) i s-a oferit catedra de chimie anorganică şi analitică, unde a funcţionat timp de 21 ani, după care, în anul 1940 a trecut la Universitatea din Bucureşti.

Înzestrat cu deosebite calităţi didactice şi de cercetare, a dezvoltat şcoala chimiei combinaţiilor complexe, făcînd-o cunoscută şi apreciată peste hotare. Metode analitice noi, reacţii noi, folosirea metodelor fizico-chimice de cercetare au făcut ca numele lui G. Spacu să fie des întîlnit în literatura chimică.

Începuturile chimiei fizice la noi în ţară sînt legate de numele lui P e t r e B o g d a n (1873—1944). În anul 1915 s-a înfiinţat catedra de chimie fizică de la Universitatea din Iaşi, unde a fost numit profesor. A studiat probleme de electrochimie, constituţia moleculară a lichidelor, tensiunea superficială a lor, probleme de termodinamică, constituţia solidelor etc. A publicat primul curs românesc de chimie fizică (teoria cinetică, termodinamica, electrochimia, radioactivitatea). A publicat de asemenea un curs de fizică experimentală, un tratat de analiză volumetrică, manuale de liceu, care au dus la închegarea şcolii de chimie fizică din România.

Nu putem încheia înainte de a spune cîteva cuvinte despre cei care, educaţi la şcolile chimice din Iaşi, Bucureşti, Cluj, vor aplica chimia în diferite domenii : agricultură, tehnologie etc.

Haralamb Vasiliu (1880—1954) organizează învăţămîntul agricol la Iaşi. A făcut studii interesante privind structura substanţelor proteice, a materiilor grase şi a hidraţilor de carbon. O activitate similară a depus la Bucureşti, Alexandru Zaharia (1866—1938) care a înfiinţat Institutul de Chimie Agricolă şi Alimentară. El a întreprins cercetări privind cerealele româneşti, studii asupra industriei alimentare etc. Emil Riegler (1854—1929) a pus bazele învăţămîntului de chimie medicală la Universitatea din Iaşi. N. Dănăilă (1878—1925) a organizat învăţămîntul de chimie tehnologică la Universitatea Bucureşti. El s-a preocupat în cercetările sale de studiul cărbunilor şi petrolului românesc.

C.D. Neniţescu (1902—1970), profesor la Institutul Politehnic din Bucureşti (1935), a adus o preţioasă contribuţie ştiinţifică în domeniul chimiei hidrocarburilor, al mecanismelor de reacţie, al reacţiilor catalitice, al sintezei ciclurilor mici (ciclobutanul), al reacţiilor de polimerizare (polietilenă) etc. Prestigioasa activitate de cercetare a fost însoţită de o activitate pedagogică de un înalt nivel.

Tradiţiile chimice din ţara noastră sînt continuate astăzi de : Acad. I. G. Murgulescu, acad. R. Ripan, acad. C. Drăgulescu, acad. C. Simionescu, acad. E. Macovski, prof. P. Spacu, membru corespondent al Academiei R.S.R., pentru a cita numai cîteva nume de care este legată activitatea de cercetare teoretică şi aplicată.

2

OBIECTUL ŞI POZIŢIA CHIMIEI ÎN RAPORT CU ALTE ŞTIINŢE

La început, ştiinţele făceau parte din filozofie. Către sfîrşitul secolului al XIX-lea, necesităţile materiale crescînde şi dezvoltarea tehnicii au impus o specializare şi desprindere a ştiinţelor de filozofie, fără ca aceasta să însemne că problemele care fac obiectul ştiinţelor nu au contingenţă cu filozofia.

Ştiinţele se clasifică în ştiinţe ale naturii şi matematice, ştiinţe tehnice, ştiinţe sociale şi ştiinţe filozofice.

Din ştiinţele naturii şi matematice fac parte : matematica, cibernetica, mecanica, fizica, chimia, geologia, biologia, botanica, zoologia, microbiologia, fiziologia umană, antropologia.

Acestea studiază substanţele şi fenomenele din natură, legile lor de existenţă şi de dezvoltare.

Chimia are ca obiect studiul substanţelor definite şi al fenomenelor în care substanţele definite se schimbă unele în altele precum şi proprietăţile care determină aceste transformări.

Fenomenele care se studiază în chimie se produc în învelişul de electroni al atomilor.

Fizica (*physis* = natură) studiază stările şi transformările materiei şi proprietăţile care determină aceste stări şi transformări.

Studiul nucleului este considerat că depăşeşte domeniul propriu-zis al chimiei, deşi se cunosc denumiri ca fizica nucleară, chimia nucleară.

Metodele de studiu al nucleului sînt mai mult fizice decît chimice. Energiile implicate în procesele chimice şi nucleare sînt diferite. Deci este necesar să se ia în considerare, pe lîngă obiectul ştiinţei respective şi metodele sale sau alte puncte de vedere. Limitele dintre aceste două ştiinţe nu sînt rigide.

Totalitatea stărilor pe care le poate lua o substanţă sau un sistem fizico-chimic într-un interval de timp, poartă numele de *fenomen* (*phainomenon*= ceea ce apare). Fenomenele din natură reprezintă mişcarea şi transformarea materiei.

Fenomenele se împart după natura lor în fenomene chimice şi fenomene fizice. Transformările pe care le suferă substanţele pot fi profunde,

permanente, transformări calitative, cînd o substanţă se transformă în altă substanţă (*fenomen chimic*) şi transformări în care substanţele nu se transformă în alte substanţe adică transformări cantitative (*fenomene fizice*). Ruginirea fierului cu formarea ruginii, arderea cărbunelui cu formarea dioxidului de carbon, acţiunea unui acid asupra unui metal cu dezvoltare de hidrogen şi formarea sării respective sînt fenomene în care are loc o schimbare profundă, calitativă a compoziţiei substanţei. Substanţele se transformă în aceste fenomene în alte substanţe. Pe de altă parte, fenomene cum sînt fierberea apei şi transformarea ei în vapori, cristalizarea unei substanţe dintr-o soluţie, dizolvarea sării în apă, distilarea unui amestec de alcool şi apă pentru a separa cele două substanţe, fenomenele electrice, magnetice, sînt transformări care nu afectează compoziţia substanţei.

Se numesc *fenomene chimice* acele procese din natură, naturale sau provocate, în care are loc o schimbare profundă, calitativă a compoziţiei substanţelor.

Se numesc *fenomene fizice* acele procese din natură, naturale sau provocate, în care nu are loc decît o transformare cantitativă, în care nu se schimbă compoziţia substanţei.

O delimitare rigidă între chimie şi fizică nu este posibilă, întrucît fenomenele din natură sînt complexe. Ele constau adesea, concomitent din transformări calitative şi cantitative. Astfel, de exemplu, disocierea termică a hidrogenului este considerată un fenomen fizic, deşi în acest proces are loc o schimbare profundă a compoziţiei substanţei.

În sens strict, o substanţă cu compoziţie constantă este formată din acelaşi fel de atomi sau molecule, luate în raporturi de greutate constantă.

În sens mai cuprinzător, chimia poate fi definită ca ştiinţa despre substanţe. În acest sens chimia studiază răspîndirea substanţelor în natură, extragerea, separarea sau prepararea lor, compoziţia substanţelor, adică natura particulelor care le compun, proporţia în care aceste particule intră în compoziţia substanţei. În chimie se studiază, de asemenea, structura substanţelor, adică modul în care sînt organizate particulele, proprietăţile fizice ale substanţelor, adică acele caracteristici măsurate şi exprimate prin valori numerice sau constante fizice prin care substanţele se deosebesc între ele, proprietăţile chimice sau reacţiile substanţelor, adică transformarea unora în altele, întrebuinţările substanţelor în diverse domenii etc. Aprofundarea unora dintre aceste laturi a dus la apariţia unor capitole speciale ale chimiei.

Răspîndirea substanţelor pe pămînt este studiată de geochimie; structura substanţelor este studiată de chimia structurală; cu modul în care se desfăşoară reacţiile chimice în timp se ocupă cinetica chimică; cu transformarea materiilor prime în produse finite se ocupă tehnologia chimică. Tratatele elementare de chimie conţin o expunere a noţiunilor fundamentale din toate aceste domenii.

Graniţele dintre ştiinţele naturii nu sînt rigide. Astfel, pentru a studia fenomenele chimice se utilizează în mare măsură metodele fizicii. S-a născut astfel o disciplină la limita celor două ştiinţe, chimia fizică. Biochimia are ca obiect de studiu aspectele chimice ale materiei vii : astfel s-au stabilit corelaţii între procesul biologic şi structura chimică, prin cercetarea proceselor chimice şi fizico-chimice ale organismelor vii. Biofizica are ca obiect aplicarea fizicii în biologie.

Cunoaşterea substanţelor şi a proceselor în care ele sînt implicate se bazează pe ipoteze, observaţii şi experimente. Scopul cunoaşterii în chimie este stabilirea anumitor legi.

Ipoteza este o interpretare a unui fenomen, neconfirmată experimental. Ipoteza duce la executarea unor experienţe prin care ea poate fi confirmată sau infirmată. Verificarea experimentală îmbogăţeşte ipoteza, în sensul că precizează anumite laturi ale acesteia.

Experimentul sau experienţa, în sens limitat, reprezintă provocarea anumitor fenomene şi cercetarea lor, în scopul verificării experimentale a cunoştiinţelor noastre sau al îmbogăţirii lor, precum şi al utilizării acestora în folosul societăţii. Pe baza experienţei, în urma unui proces de abstractizare şi generalizare, cercetătorul stabileşte legi.

Legea este o expresia a legăturii necesare, esenţiale, existente între fenomene, a legăturii interne dintre cauză şi efect care determină dezvoltarea fenomenelor.

Multă vreme clasificarea elementelor a fost o ipoteză. M e n d e l e e v bazat pe un bogat material faptic, printr-un proces de abstractizare a transformat această ipoteză în legea periodicităţii. Conţinutul legilor se exprimă frecvent prin formule matematice în care intervin anumite valori numerice ale unor mărimi. Valorile mărimilor se măsoară cu anumite mijloace tehnice. Măsurătoarea poate avea un caracter statistic, poate depinde de mijloacele tehnice, de experimentator.

Cercetarea ştiinţifică, nu se reduce la stabilirea, pe baza observaţiei şi experienţei, a legilor. Apare necesitatea coordonării legilor şi considerarea lor dintr-un punct de vedere superior. În cazul acesta, cercetătorul se bazează pe argumente logice, pe deducţii matematice care implică un grad mai mare de abstractizare şi care conduc la o teorie (limba greacă *theorein*=a privi, a contempla). Teoria coordonează un număr mare de fenomene, le priveşte dintr-un punct de vedere unitar, general.

Teoria explică unele fapte observate şi permite prevederea altora. Spre deosebire de legi, teoriile evoluează pe măsură ce mijloacele de cunoaştere se perfecţionează. Teoriile noi sînt mai cuprinzătoare decît cele vechi. Acestea devin cazuri particulare sau sînt infirmate. Astfel P. S. L a p l a c e considera că legătura chimică este de natură gravitaţională, dar s-a dovedit ulterior că forţele gravitaţionale nu au nici un rol în formarea legăturii chimice. Clasificările elementelor anterioare lui D. I. M e n d e l e e v sînt cazuri particulare ale legii periodicităţii. Teoria electrostatică sau dualistă a legăturii chimice (J. J. B e r z e l i u s - W. K o s s e l) este o formă mai

puţin perfecţionată a teoriei cîmpului linganzilor (H. Bethe, Van Vleck, H. Hartmann, L. E. Orgel). Evoluţia teoriilor este legată de progresul ştiinţei, de acumularea cunoştinţelor noi, care permit un punct de vedere superior.

Clasificarea chimiei. Chimia se ocupă cu studiul celor peste o sută de elemente şi al combinaţiilor pe care acestea le formează. Diversele discipline care s-au format din chimie iau în considerare diferite aspecte ale obiectului chimiei, dîndu-le o importanţă deosebită. Aprofundarea laturii descriptive este proprie chimiei descriptive, care are un profund caracter experimental, preparativ, în timp ce aprofundarea aspectului teoretic este proprie chimiei teoretice, numită şi chimie fizică, fără ca între aceste aspecte să existe practic o delimitare precisă.

Chimia fizică generalizează observaţiile privitoare la fenomenele în care sînt implicate substanţele, stabilind legi şi teorii. Această disciplină face apel la metodele de investigaţie ale fizicii şi foloseşte pe scară largă aparatul matematic. Unele laturi ale chimiei fizice formează discipline independente.

În ultimii treizeci de ani s-a dezvoltat *chimia cuantică*. Aceasta are ca obiect calculul stărilor energetice ale atomilor şi moleculelor. Pe baza acestora se pot prevedea spectrele lor, structura lor, se poate calcula numărul de electroni impari, care determină proprietăţile magnetice. Calculul repartiţiei densităţii electronice permite să se tragă concluzii asupra polarităţilor moleculelor. În funcţie de toate aceste date, se poate prevedea reactivitatea chimică, se pot calcula forţele intra şi intermoleculare (legătura chimică).

Structura materiei studiază principiile teoretice ale modului de organizare internă a unui corp. Ea studiază organizarea nucleelor atomice, a atomilor în molecule, a atomilor sau moleculelor în cristale, cum şi metodele practice de determinare a acestei structuri. Un capitol al acesteia este cristalochimia.

Termochimia se ocupă de schimburile de căldură care au loc în cursul reacţiilor chimice. Ea stabileşte legile acestui proces şi metodele experimentale de determinare a acestui schimb.

Electrochimia studiază procesele care apar la trecerea curentului electric prin soluţii apoase, neapoase, topituri — procesele electrochimice—, transformarea reciprocă a energiei chimice în energie electrică.

Descoperirea radioactivităţii naturale a uraniului (H. Becquerel — 1896), a reacţiilor nucleare (E. Rutherford — 1919), a radioactivităţii artificiale (Irène Curie şi Frédéric Joliot —1934), cum şi a unei tehnici adecvate de fizică nucleară a dat naştere *radiochimiei*.

Fotochimia studiază comportarea substanţelor chimice sub influenţa diferitelor radiaţii, reacţiile fotochimice.

Cinetica chimică studiază modul în care are loc desfăşurarea reacţiilor chimice în timp, procesele intime care au loc cu această ocazie. Există şi alte domenii ale chimiei fizice.

Chimia se mai divide în chimia anorganică şi chimia organică. Chimia anorganică şi organică studiază substanţele din punctul de vedere al stării lor naturale, al metodelor de preparare în laborator sau în industrie, al structurii lor, al proprietăţilor fizice şi chimice, al acţiunii lor fiziologice, al întrebuinţării lor în ştiinţă şi tehnică.

Chimia anorganică studiază combinaţiile tuturor elementelor, cu excepţia celor ale carbonului. *Chimia organică* studiază combinaţiile carbonului. Astăzi se cunosc aproximativ 2 000 000 de substanţe organice în raport cu circa 500 000 anorganice. Împărţirea în chimie organică şi chimie anorganică se sprijină pe consideraţii metodologice şi didactice. În chimia organică există metode speciale de sinteză, metode de analiză mai puţin energice decît în chimia anorganică. O parte din aceste combinaţii se găsesc în organismele plantelor şi animalelor, pe cînd mulţi dintre compuşii anorganici se găsesc în natura fără viaţă. Chimia organică propriu-zisă se referă la combinaţiile carbonului cu hidrogenul. Pentru acest motiv, restul combinaţiilor carbonului (oxizii, oxiacizii, halogenurile, sulfurile etc.)., se studiază în cadrul chimiei anorganice. Compuşii organici ai carbonului sînt mai stabili în raport cu alţi compuşi analogi ai altor elemente, ceea ce justifică un capitol separat. Trebuie să se remarce că distincţia dintre chimia anorganică şi chimia organică nu este rigidă. În chimia organică se studiază şi o serie de combinaţii, în care pe lîngă carbon şi hidrogen, mai apar şi alte elemente : oxigen, azot, halogeni, sulf. Există compuşi organo-metalici care se prepară prin metodele tipice ale chimiei organice şi care prezintă proprietăţile analoge substanţelor organice. Şi alte elemente, în afară de carbon, prezintă proprietăţi analoge acestuia. Paralel cu heterociclurile organice se dezvoltă chimia heterociclurilor anorganice, care nu conţin carbon.

La o etapă deosebită de dezvoltare a ajuns *chimia analitică*. Aceasta studiază şi stabileşte metodele de analiză prin care se poate recunoaşte calitatea şi cantitatea elementelor dintr-o combinaţie, bazele teoretice ale acestor metode. Pe lîngă aspectul calitativ, cantitativ, elementar şi funcţional, chimia analitică prezintă capitole legate de tipul metodei (gravimetrie, volumetrie, colorimetrie, potenţiometrie etc.) şi de tipul combinaţiilor la care se referă (analiza organică, mineralogică, anorganică, biologică etc.).

Combinaţiile care se întrebuinţează pe scară largă sînt studiate de *chimia tehnologică* (*tehno*=artă). Metalurgia, ceramica, fabricarea sticlei, extragerea şi fabricarea coloranţilor, vopsitoria etc. sînt cunoscute din timpuri imemoriabile şi perfecţionate cu greu, fie din cauza tehnicii empirice, fie a secretelor metodelor. Prelucrarea sărurilor minerale, a oxizilor naturali, a petrolului, a cărbunilor, pe baza unor metode ştiinţifice moderne au dus la apariţia chimiei tehnologice. Chimia tehnologică studiază procesele de fabricare industrială a diferitelor produse chimice. Prin tehnologie, chimia se leagă de practică şi prin aceasta de dezvoltarea societăţii.

Chimia coloidală studiază proprietăţile sistemelor coloidale, ale soluţiilor, ale geleurilor şi ale pseudocoloizilor. Coloidul este un sistem polifazic, cu un anumit grad de dispersie. Sistemele coloidale au în general o structură complexă. Foarte multe substanţe anorganice şi organice au proprietatea de a forma sisteme coloidale. Sistemele coloidale prezintă importanţă deosebită în multe domenii ale tehnicii.

Geochimia studiază chimia pămîntului. Mai riguros, geochimia studiază elementele chimice din scoarţa terestră, istoria, răspîndirea şi mişcarea lor în spaţiu şi în timp, adică reacţiile între elementele scoarţei pămîntului, cum şi raporturile genetice ale elementelor pe planeta noastră. O deosebită atenţie se dă legilor de repartiţie a elementelor chimice în diferite geosfere şi legilor migraţiei acestor elemente în scoarţa terestră.

Chimia biologică sau *biochimia* studiază structura chimică şi transformările substanţelor care fac parte din compoziţia organismelor sau care pătrund în acestea din mediul exterior. Biochimia modernă studiază procesele chimice prin care din substanţele alimentare se formează substanţele din compoziţia organismelor vii, studiază produşii finali ai metabolismului, cum şi substanţele cu acţiuni specifice, ca : enzime, vitamine, hormoni etc. Metodele ei se apropie de metodele chimiei organice. În momentul de faţă se dezvoltă capitole speciale ale biochimiei : enzimologia, biochimia comparată etc.

Chimia agricolă sau *agrochimia* studiază natura fenomenelor care se petrec în solul arabil şi în plante, în scopul dirijării lor spre ridicarea producţiei şi a calităţii recoltelor. Ea se ocupă cu studiul îngrăşămintelor chimice, al substanţelor stimulatoare, al substanţelor antidăunătoare etc.

Chimia alimentară studiază compoziţia alimentelor şi a băuturilor, stabileşte compoziţia lor normală, alterările, falsificările şi metodele de cercetare în acest domeniu.

Chimia farmaceutică (*pharmacon*=medicament) studiază substanţele medicamentoase, sinteza lor, prelucrarea, controlul, structura lor, în corelaţie cu acţiunea fiziologică. Ea foloseşte metodele obişnuite din chimia organică şi anorganică. Medicamentele s-au întrebuinţat din cele mai vechi timpuri. H i p p o c r a t (460—377 î.e.n.) medic şi scriitor grec, C l a u d i u G a l l e n (201—131 î.e.n.), medic roman, s-au ocupat cu prepararea de medicamente.

Chimia macromoleculară studiază substanţele constituite din structuri de atomi diferiţi sau identici, care se repetă în moleculă de un număr mare de ori. Unitatea care se repetă (monomerul) are masă moleculară mică, pe cînd polimerul are masă moleculară de ordinul miilor sau zecilor de mii. Ele se caracterizează prin proprietăţi specifice : grad de polimerizare, masă moleculară, cristalinitate, elesticitate, flexibilitate, rezistenţă mecanică etc. Unele dinte acestea există în natura organică (celuloză, glicogen, cauciuc, acizi nucleici, proteine, fermenţi etc.), altele sînt de natură minerală (sticla, feldespatul, grafitul etc.), alţii sînt polimeri sin-

tetici (polimeri vinilici, poliamide, siliconi etc.). Macromoleculele se obţin prin sinteză din diferiţi monomeri în prezenţă de catalizatori specifici prin procese de polimerizare (polimeri vinilici, cauciuc sintetic etc.), policondensare (bachelita, răşinile epoxi, poliamidele, polistirenul etc.) şi poliadiţie (polimetanii). Compuşii macromoleculari ca : fibre, cauciucuri, materiale plastice, prezintă o mare importanţă economică.

Chimia alcaloizilor studiază substanţele cu o structură moleculară complexă, cu caracter bazic, care conţin azot heterociclic. Aceste substanţe sînt răspîndite în plante sau animale şi pot fi preparate şi prin sinteză.

Chimia combinaţiilor organo-metalice, se ocupă cu studiul combinaţiilor în care un rest organic este legat de un metal prin intermediul unui atom de carbon, sau, în sens mai larg, şi prin al unui atom de oxigen sau azot.

O altă ramură de mare interes este *chimia heterociclurilor* organice sau anorganice. Heterociclurile organice conţin în ciclu cel puţin un atom de carbon. Heterociclurile anorganice nu conţin atomi de carbon în ciclu.

Chimia coloranţilor studiază substanţele organice, în special colorate, capabile să vopsească fire şi fibre textile, hîrtie, cauciuc, materiale plastice, argile, lacuri, uleiuri etc.

În acest sens s-ar mai putea indica şi alte domenii care datorită marii dezvoltări, s-au constituit în ultima vreme, ca ramuri ale chimiei, ca de exemplu : chimia silicaţilor, a materialelor plastice, chimia combinaţiilor complexe etc.

3

NOȚIUNI GENERALE

STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI

Substanțele chimice se prezintă în diferite stări de agregare. Stările de agregare se clasifică după rezistența la deformare mecanică și termică.

Din punct de vedere macroscopic există substanțe cu rezistență mare la deformare (solide) și fără rezistență la deformare (fluide). Se deosebesc două feluri de stări de agregare fluidă : *stare lichidă* care se caracterizează prin rezistență la compresiune și *stare gazoasă*, caracterizată prin tendință mare de expansiune. Starea unui solid, practic nedeformabil se numește stare rigidă.

Din punct de vedere microscopic, se deosebesc stările : cristalină, lichidă, gazoasă, amorfă, sticloasă. În *stare cristalină*, particulele substanței sînt organizate regulat în nodurile unei rețele cristaline de formă geometrică bine definită. În *stare lichidă*, particulele nu au poziții determinate (poate exista o ordonare oarecare locală nu globală). În *stare gazoasă*, particulele se mișcă complet dezordonat. *Starea amorfă*, din punct de vedere microscopic, este lipsită de structură regulată ca și cea lichidă, iar din punct de vedere macroscopic este solidă.

Stările de agregare se datoresc forțelor de atracție dintre particulele constituente. Aceste forțe de atracție poartă numele generic de coeziune. Deci, faptul că apar porțiuni limitate de materie se datorește coeziunii dintre particule.

Starea materiei este definită de valorile mărimilor care caracterizează proprietățile ei.

Starea în care se prezintă o anumită substanță, depinde de natura acesteia, de presiune și de temperatură. Pe măsura creșterii temperaturii și scăderii presiunii, se trece de la starea solidă prin starea lichidă la cea gazoasă. Apa și cîteva alte substanțe se comportă în alt mod. Punctele de trecere de la o stare la alta depind de natura forțelor de interacțiune dintre particulele componente ale substanței.

Gazele rare, datorită stabilității învelișului lor electronic, se lichefiază la temperaturi foarte joase. Astfel, heliul se lichefiază la $-269°C$ și se

solidifică la $-272{,}1°C$ (la presiunea de 25 atm.). În acest caz este vorba de forțe de interacțiune foarte slabe între atomi. Diamantul se topește la aproximativ 3700°C și are un punct de fierbere de circa 4 830°C. Aceste constante ridicate, indică existența unei puternice interacțiuni între atomii de carbon.

Starea solidă. O substanță este în stare solidă atunci cînd are formă proprie și volum determinat. Starea solidă este o stare condensată a materiei, cu rezistență mare la deformare. Între particulele unei substanțe solide se exercită forțe foarte puternice. Substanțele solide au coeziune mare. Coeziunea substanței scade cu creșterea temperaturii. Coeziunea substanțelor scade cînd se trece din starea solidă în starea lichidă și gazoasă.

În stare solidă, substanțele se caracterizează printr-o serie de proprietăți de natură fizică : formă cristalină, densitate, duritate, culoare, coeficient de elasticitate, indice de refracție, căldură specifică, punct de topire, presiune de vapori, solubilitate, moment de dipol, moment magnetic, spectru de absorbție etc. Substanțele solide se deosebesc și prin proprietățile lor chimice.

Starea solidă se prezintă sub două forme : cristalină și amorfă. În starea cristalină atomii, ionii sau moleculele au o mișcare de vibrație în jurul unor poziții de echilibru, numite noduri ale unei rețele cristaline.

Un solid este stabil numai dacă amplitudinea vibrațiilor atomilor este mică în raport cu distanțele interatomice. În sodiul metalic vibrațiile termice au la temperatura obișnuită, în medie o amplitudine de 0,5 Å, iar în clorura de sodiu de 0,23 Å. Într-un cristal, pentru o anumită distanță de echilibru, forțele de atracție și de respingere între particulele constituente sînt egale. Cînd distanța dintre particule este mai mare decît cea de echilibru, forțele de atracție devin mai mari decît cele de respingere, cristalul este rezistent la alungire, destindere sau dilatare. Pentru o distanță mai mică decît cea de echilibru, forțele de respingere devin mai mari decît cele de atracție, cristalul devine rezistent la compresiune.

Starea amorfă se referă la o formă neorganizată a particulelor din care este format corpul în stare solidă.

Proprietățile substanțelor amorfe (*alpha*=fără, *morphe*=*f*ormă) — rășina, smoala, cleiul etc. — se aseamănă cu cele ale lichidelor, mai ales în ceea ce privește forma de organizare internă a particulelor constitutive. Ele, ca și lichidele, curg, însă foarte încet din cauza frecării interne (viscozități mari).

Anumite lichide se pot răci fără a cristaliza (dioxidul de siliciu, anhidrida borică, dioxidul de germaniu, anhidridele fosforice și arsenice, glicerina anhidră etc.), luînd o formă sticloasă. Sticlele prezintă o structură cristalină mai puțin perfectă decît cristalele, asemănîndu-se cu substanțele amorfe. Corpurile în stare sticloasă sînt izotrope spre deosebire de cele cristaline (cu excepția cristalelor cubice).

Între starea solidă amorfă şi cea solidă cristalină există stări intermediare, *stări mezomorfe*. Principalele tipuri de stări mezomorfe sînt: starea nematică şi starea smectică.

Starea mezomorfă a materiei, în care moleculele au aceeaşi orientare şi sînt aşezate în straturi paralele, echidistante (fig. 1, *a*) se numeşte *stare smectică* (Reinitzer — 1888, O. Lehmann — 1890).

Starea mezomorfă a materiei în care centrele de masă ale moleculelor sînt distribuite în dezordine, dar moleculele au o orientare comună în lipsa orcărui cîmp de orientare exterior se numeşte *stare nematică* (fig. 1, *b*).

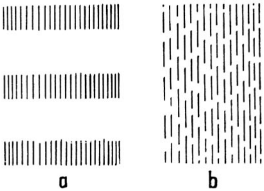


Fig. 1

Cînd particulele constitutive ale materiei au dimensiuni cuprinse între acelea ale moleculelor (circa 10^{-7} cm) şi acelea ale suspensiilor (circa 10^{-5} cm), materia este în *stare coloidală*. *Densitatea* variază cu starea de agregare. În general, substanţele solide au cea mai mare densitate, iar cele gazoase, cea mai mică, substanţele lichide avînd densităţi intermediare. Sînt însă şi excepţii (de exemplu $d_{Hg 20°}$ 13,546). Pentru măsurarea densităţii se folosesc balanţe, picnometre, dilatometre etc.

Corpurile solide prezintă o duritate mai mare sau mai mică.

Duritatea este proprietatea unei substanţe solide de a rezista la o acţiune mecanică ce tinde să-i distrugă suprafaţa. Se defineşte duritatea prin rezistenţa la zgîriere, la pătrunderea unui vîrf ascuţit de diferite forme în masa substanţei respective etc. (Duritate Brinell, Rockwell, Vickers etc.).

Tabelul 1. **Scara durităţilor după Mohs**

Duritatea	Substanţa	Duritatea	Substanţa
1	Grafit, talc	7	Cuarţ, ametist
2	Ghips, sare gemă	8	Topaz
3	Calcit	9	Corindon, rubin,
4	Fluorină		safir, carborund,
5	Apatit		carbură de bor
6	Ortoclaz	10	Diamant

Scara Mohs (tabelul 1) se bazează pe rezistenţa la zgîriere. O substanţă este mai dură decît alta cînd o zgîrie pe cealaltă. Duritatea cea mai mare o prezintă diamantul.

Observînd cu ochiul liber sau la microscop o substanţă cristalină se pot distinge feţele cristalelor care apar sub diferite unghiuri. Substanţele

la care nu se observă o aranjare regulată a particulelor constituente se numesc amfore. Acestea nu prezintă feţe, muchii şi unghiuri regulate. Sticla, smoala, cleiul, cauciucul etc. nu prezintă la spargere feţe plane. Substanţele cristaline pure au puncte de topire fixe, pe cînd cele amorfe nu au puncte de topire fixe. La încălzire devin vîscoase. Substanţele amorfe se comportă ca şi lichidele, fiind considerate numai aparent substanţe solide. Sticla, răşinile şi smoala au un interval de topire; se consideră lichide cu o vîscozitate foarte mare. În anumite condiţii, o substanţă solidă poate lua ambele forme, atît cristalină cît şi amorfă. Deşi substanţele solide prezintă o mare densitate, rigiditate şi compactitate, totuşi prin metode moderne s-a dovedit că particulele care le compun sînt departe de a umple întreg spaţiul pe care îl ocupă.

Starea lichidă. Un corp în stare lichidă nu are un volum determinat la o anumită temperatură, însă ia forma vasului în care se găseşte, deci nu are formă proprie. Moleculele lichidului au o mişcare dezordonată, în formă de zig-zag fără ca dezordinea să fie totală. Există o ordine locală pe distanţe de ordinul a cîtorva diametre moleculare. Între moleculele substanţei lichide se exercită forţe de atracţie, care explică coeziunea lichidelor. Coeziunea între moleculele lichidelor este intermediară între cea dintre moleculele unui gaz şi ale unui solid. Lichidele prezintă o mare fluiditate.

Substanţele în stare lichidă se caracterizează prin densitate, culoare punct de fierbere, punct de solidificare sau de congelare, tensiunea superficială, indice de refracţie, rotirea planului de polarizare a luminii, viscozitate, compresibilitate, spectru de absorbţie, miscibilitate, moment de dipol moment magnetic etc.

Substanţele în stare lichidă se deosebesc şi prin proprietăţile lor chimice. Suprafaţa de separaţie între faza lichidă şi cea gazoasă prezintă unele proprietăţi caracteristice.

Multe dintre proprietăţile lichidelor sînt intermediare între cele ale gazelor şi solidelor. De exemplu, compresibilitatea lichidelor este mult mai mică decît a gazelor şi puţin mai mare decît a solidelor. Densitatea lichidelor este, în general intermediară între cea a gazelor şi solidelor ($d_{N_2 gaz}$ 0,771 g/l, $d_{H_2O\ lichid,\ 4°C}$ 1,00, d_{Fe} 7,86).

Miscibilitatea sau *solubilitatea reciprocă* a două sau mai multor lichide este funcţie de temperatură, concentraţie, natura şi numărul componentelor. Din miscibilitatea lichidelor se trag concluzii asupra forţelor de interacţiune moleculară. Sînt puţine cazurile în care trei lichide sînt perfect miscibile. În general, ele formează suprafeţe de separaţie, adică formează faze, sisteme eterogene.

Volatilitatea lichidelor exprimă tendinţa lor de a emite vapori într-un spaţiu deschis. Vaporii se răspîndesc în atmosferă şi lichidul poate dispare complet. Din acest punct de vedere există lichide uşor volatile, cum sînt : eterul, benzina, alcoolul etc. şi lichide greu volatile, ca de exemplu : glicerina, acidul sulfuric etc. Lichidele uşor volatile au o presiune de va-

pori mare, adică exercită o presiune mare pe pereţii vasului, deasupra lichidului.

Viscozitatea amestecurilor de lichide scade cu creşterea temperaturii. Mobilitatea particulelor creşte cu creşterea temperaturii. Particulele unor amestecuri lichide nu se mai pot organiza în momentul cînd corpul devine solid. Corpul nu cristalizează. Această comportare o prezintă şi unele substanţe pure. Starea solidă amorfă rezultată în acest fel se numeşte *stare sticloasă.*

Lichidele încălzite la o anumită temperatură şi o anumită presiune fierb. Punctul de fierbere creşte, cu presiunea. La punctul de fierbere coexistă starea lichidă şi gazoasă. Prin ridicarea temperaturii, energia cinetică a particulelor care constituie un lichid creşte. Particulele a căror energie cinetică atinge o anumită valoare ies din masa de lichid. Lichidul se vaporizează şi trece în stare gazoasă. Răcirea unui lichid pînă la temperatura de solidificare, provoacă trecerea lui în stare solidă.

Trecerea de la starea solidă la cea lichidă nu se face întotdeauna brusc. Moleculele organice cu formă asimetrică, sub formă de bastoane sau plăci, formează faze numite cristale lichide, în care se mai păstrează o anumită orientare a moleculelor avută în cristale. În fig. 2 se prezintă stările de tranziţie între un cristal nematic solid (*a*) şi un lichid (*c*) prin starea de



Fig. 2

cristal nematic lichid (*b*), iar în fig. 3, tranziţia de la un cristal smectic (*a*) la un cristal lichid smectic (*b*).

Starea gazoasă. Prin *stare gazoasă* se înţelege acea stare de agregare a materiei în care o masă determinată de substanţă poate ocupa un volum oricît de mare, din cauza mişcării particulelor componente (moleculele gazului). Gazele nu au nici volum propriu, nici formă determinată. Din cauza mişcării moleculelor, datorită agitaţiei termice, gazele sînt expansibile. Reciproca expansibilităţii gazelor este compresibilitatea. În stare gazoasă, materia manifestă cea mai mare expansibilitate şi compresibilitate. Aceste caracteristici ale gazelor decurg din faptul că între particulele respective se exercită forţe foarte slabe. Se spune, impropriu, că gazele au o coeziune foarte mică. Prin scăderea

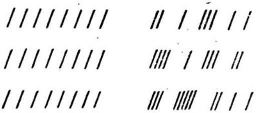


Fig. 3

temperaturii şi creşterea presiunii apar forţe de atracţie între particulele unui gaz. Gazul se lichefiază.

Substanţele în stare gazoasă prezintă o serie de proprietăţi fizice : densitate, difuziune, căldură specifică, compresibilitate, culoare, conductibilitate termică, punct de lichefiere, constantă dielectrică etc. Ele se diferenţiază şi prin proprietăţile lor chimice. Gazele sînt perfect miscibile în orice proporţie, nu formează suprafeţe de separaţie, difuzează unele în altele şi formează o singură fază. Gazele difuzează şi prin pereţii poroşi.

Schimbarea stării de agregare. În anumite condiţii, substanţele îşi pot modifica starea de agregare. Determinarea punctelor de trecere de la o stare la alta este foarte importantă, deoarece constantele fizice respective sînt un criteriu al purităţii unei substanţe.

Trecerea unei substanţe din stare solidă în stare lichidă, prin încălzire, se numeşte *topire* sau *fuziune*. Temperatura la care o substanţă se topeşte fără descompunere se numeşte *punct de topire*. Presiunea influenţează puţin punctul de topire. Pentru aceeaşi presiune el este o constantă. Punctul de topire se determină încălzind substanţa într-un tub închis, ataşat la un termometru, introduse într-un lichid cu punct de fierbere mult mai înalt decît punctul de topire al substanţei de cercetat. Se observă temperatura la termomentru. Există aparate speciale pentru determinarea punctului de topire (masa de încălzire Boëtius etc.).

Procesul prin care un lichid trece în stare de vapori se numeşte *evaporare*. Fierberea este o evaporare care are loc în toată masa lichidului. Temperatura la care un lichid pur trece prin fierbere în stare de vapori se numeşte *punct de fierbere*. La presiune constantă, temperatura de fierbere este o constantă.

La punctul de fierbere, presiunea de vapori a lichidului este egală cu presiunea ce se exercită asupra lichidului (presiunea atmosferică). În timpul fierberii, temperatura rămâne constantă, dacă presiunea exterioară nu variază. Punctul de fierbere al unui lichid la presiunea normală de 760 mm Hg se numeşte punct de fierbere normal. Punctul de fierbere al unui lichid se determină cu ajutorul unui termometru, încălzind acest lichid într-un vas plasat în alt vas în care se găseşte un alt lichid, avînd punctul de fierbere mai înalt.

În vid, presiunea gazului deasupra lichidului fiind mai mică, lichidele fierb la o temperatură mai joasă, presiunea necesară pentru a învinge presiunea exterioară, scăzută, este mai mică.

Fenomenul de trecere a unui lichid în stare solidă se numeşte *solidificare*, *îngheţare* sau *congelare*. Pentru o anumită presiune, punctul de îngheţare este o constantă caracteristică a lichidului. Punctul de îngheţare este, în aceleaşi condiţii de presiune, egal cu punctul de topire.

Unele substanţe trec direct din stare solidă în stare gazoasă, fenomenul purtînd numele de *sublimare*. Există cazuri cînd fenomenul are loc şi invers, adică un gaz trece direct în stare solidă. Sublimează substanţele a căror presiune de vapori este de o atmosferă sub punctul lor de topire.

Punctul de sublimare reprezintă temperatura la care presiunea de vapori a substanței cristaline atinge valoarea presiunii din aparatură. Se deosebesc : sublimare la presiune obișnuită, în curent de gaz inert, în vid, moleculară, microsublimare.

Amestec și substanță pură. Substanțele să găsesc în natură sub formă de amestecuri. Se numește *amestec* produsul format din două sau mai multe substanțe pure solide, lichide sau gazoase. Amestecurile se pot realiza în orice raport de masă al constituenților. Amestecurile constituite din particule de dimensiuni moleculare se numesc soluții. Soluțiile pot fi solide, lichide sau gazoase. Amestecurile alcătuite dintr-o fază dispersată (cu dimensiunile de 1 — 100 mμ) într-un mediu de dispersie se numesc *soluții coloidale*. Cînd dimensiunea particulelor dispersate este de peste 10^{-4} cm, avem de-a face cu o *suspensie*.

Amestecurile pot fi omogene sau eterogene. Omogenitatea este proprietatea unui sistem de a avea aceeași valoare a unei mărimi fizico-chimice în orice punct al său. Se înțelege prin sistem o porțiune limitată de materie, iar prin fază, orice sistem parțial care este din punct de vedere fizic omogen. Deci, un *sistem* este *omogen*, cînd nu prezintă suprafețe de separație. Un amestec se numește *eterogen* cînd prezintă faze (porțiuni omogene) separate prin suprafețe bine definite. La suprafețele de separație are loc o variație bruscă a proprietăților sistemului.

Dintre amestecurile solid-solid, eterogene sau omogene, se menționează : aliajul elektron (Mg-Al), nisipul aurifer, diferite minereuri, pulberea de fier cu sulf etc. Gheața în apă, suspensiile în apă, noroiul etc. sînt exemple de amestecuri solid-lichid. Petrolul, băuturile alcoolice, laptele, emulsiile, păcura etc. sînt amestecuri lichid-lichid. Norii, ceața sînt exemple de amestecuri lichid-gaz. Aerul, gazul metan natural, oxigenul tehnic sînt amestecuri gaz-gaz.

Omogenitatea poate avea loc numai la scară macroscopică și poate lipsi în unele cazuri la scară microscopică. Un sistem poate fi omogen din punct de vedere fizic și eterogen din punct de vedere chimic. Astfel, de exemplu, soluțiile, amestecurile de gaze etc. formează amestecuri omogene din punct de vedere fizic și eterogene din punct de vedere chimic.

Substanța este o specie materială definită care prezintă aceleași proprietăți fizice și chimice în toată masa sa. Substanțele sînt specii materiale compuse din molecule identice. Corpurile sînt porțiuni de materie cu formă și volum determinat. Un șurub este construit dintr-o substanță numită fier. Forma pe care o ia în acest caz substanța se numește corp. Dintr-o substanță anumită se pot confecționa mai multe corpuri.

Substanțele chimice conțin, în general, cantități mici din alte substanțe. Aceste ultime substanțe străine aflate în masa alteia se numesc *impurități*. Definiția de mai sus, dată substanței, ilustrează ceea ce se numește substanță pură.

Criteriile de puritate ale unei substanțe sînt următoarele : a) posedă proprietăți fizice invariabile, în condiții identice ; b) posedă o compo-

ziţie chimică bine definită, indiferent de procedeul de preparare; c) supusă unor procedee fizice obişnuite, nu poate fi descompusă în alte substanţe.

Dintre aceste condiţii, determinarea constantelor fizice reprezintă cel mai frecvent criteriu de determinare a purităţii. Pentru a deosebi un amestec de o substanţă pură, se prepară substanţa prin metode minuţioase sau se separă dintr-un amestec prin operaţii fizice, se analizează şi i se determină constantele fizice respective. Constantele fizice ale unor substanţe servesc nu numai la caracterizarea substanţei respective, ci mai prezintă şi puncte fixe, de reper, în diferite măsurători fizice. În acest sens, punctul de topire al gheţii este temperatura de 0°C şi punctul de fierbere al apei este temperatura de 100°C (ambele la presiunea de 760 mm Hg). Cînd constantele fizice se pot interpreta în sensul existenţei unui compus definit, avem de-a face cu o substanţă pură. Se deosebesc două feluri de substanţe pure: elemente chimice şi combinaţii chimice.

ELEMENTE CHIMICE

Elementele reprezintă substanţele simple, formate dintr-un singur fel de atomi. Substanţele compuse sînt formate din mai multe feluri de atomi. În antichitate se considerau elemente un număr mic de substanţe (aerul, apa, focul şi pămîntul), din combinarea cărora ar rezulta toate corpurile existente în natură. H. Cavendish, împreună cu J. Watt, au făcut sinteza eudiometrică a apei (1781), dovedind că apa nu este un element. În jurul anului 1785, H. Cavendish, analizînd aerul, a ajuns la concluzia că elementele componente ale aerului sînt azotul şi oxigenul şi admite existenţa altui component al aerului (argonul), descoperit după 100 de ani.

O dată cu introducerea teoriei atomice, elementele au fost definite ca substanţe care nu mai pot fi descompuse prin nici un mijloc obişnuit în substanţe mai simple. Elementul nu poate fi obiectul unei sinteze, ci el poate fi obiectul unei analize.

În secolul nostru s-a dovedit că acţionînd asupra unor elemente cu energii de aproximativ un milion de ori mai mari decît cele folosite în chimie, atomii acestora pot fi descompuşi în particule mai simple. În condiţii speciale, elementele pot fi transformate unele în altele, în contradicţie cu o veche părere a teoriei atomice referitoare la invariabilitatea elementelor.

Pentru aceste motive a fost definit *elementul* ca o substanţă care nu mai poate fi descompusă în altele mai simple prin mijloacele obişnuite ale analizei chimice. Expresia „prin mijloacele obişnuite ale analizei chimice" marchează o tehnică de lucru dezvoltată în ultimele trei secole. Datorită lipsei acestei tehnici în perioada de început a chimiei, o serie de combinaţii chimice au fost considerate elemente.

Metodele fizico-chimice descoperite în secolul al XX-lea au dus la definirea noţiunii de izotop (F. Soddy). Majoritatea elementelor sînt

formate din specii de atomi numite *izotopi*, care posedă acelaşi număr de ordine şi care intră în proporţii anumite în componenţa lor. Construirea spectrografelor de masă (F. W. A s t o n, 1919), studiul spectrelor de raze X (R ö n t g e n W. C o n r a d) au contribuit la precizarea noţiunii de element.

Pînă în prezent s-au descoperit 104 elemente. Ultimul a fost anunţat în ianuarie 1965 la Dubna. Majoritatea (89) se găsesc în natură. Unele, însă, destul de instabile, au fost preparate prin sinteze nucleare, de exemplu elementele transuranice : neptuniu, plutoniu, americiu, curiu, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleeviu, nobeliu, lawrenciu. Tot prin sinteze nucleare s-au obţinut elementele : tehneţiu (1937), prometiu, astatin (1940).

R ă s p î n d i r e a   e l e m e n t e l o r   î n   n a t u r ă. S-au cercetat elementele care se găsesc în atmosferă, în hidrosferă şi în scoarţa pămîntului pînă la o adîncime de circa 3 km. Cele mai adînci foraje de ţiţei ating 4—6 km. Procesele din scoarţa pămîntului au scos la suprafaţă lanţuri muntoase cu roci formate în interiorul scoarţei. Aceste procese permit să se cunoască compoziţia scoarţei pînă la o adîncime de circa 16—20 km sub nivelul mării. Comparînd densitatea globului terestru (5,527) cu densitatea scoarţei terestre (2,7—2,8) rezultă că zonele interioare ale pămîntului sînt mult mai dense. Compoziţia meteoriţilor şi observaţii geofizice arată că densitatea este condiţionată de creşterea presiunii şi de variaţia compoziţiei.

V. M. G o l d s c h m i d t admite trei zone concentrice (geosfere) : 1) zona exterioară — litosfera ; 2) zona interioară—calcosfera (formată din oxizi şi sulfuri mai ales de fier) şi 3) zona centrală—siderosfera (nucleu bogat în fier şi nichel). Partea exterioară a litosferei (circa 120 km) este formată din silicaţi, iar partea inferioară (120—1 200 km) este formată din silicaţi bogaţi în magneziu.

Compoziţia chimică medie a scoarţei terestre, cu o grosime de circa 16 km, inclusiv hidrosfera şi atmosfera, a fost calculată de F. C l a r k e (1889). V. I. V e r n a d s k i (1863—1945), făcînd acelaşi calcul, a inclus şi biosfera. Elementele din litosferă (*litos*=piatră în limba greacă) au afinitate pentru oxigen. Elementele din calcosferă (*chalcos* = cupru în limba greacă) au afinitate pentru sulf (*sideros*=fier sau meteorit în limba greacă).

Procentele medii în greutate ale elementelor conţinute în scoarţa terestră au fost numite, la propunerea lui A. E. F e r s m a n, „clarkuri'' (tabelul 2). Se observă că primele 10 elemente constituie 99,29 % din greutatea scoarţei terestre, pe cînd restul de 80 constituie aproximativ 1 %.

Majoritatea elementelor se găsesc sub formă de combinaţii. Puţine se găsesc în stare nativă (sulf, carbon, oxigen, azot, argon etc.). În scoarţa terestră sînt foarte răspîndiţi compuşii oxigenaţi ai siliciului, aluminiului, ferului, calciului, magneziului, sodiului şi potasiului. Oxizii, silicaţii, alumino-silicaţii şi alte combinaţii ale acestora compun diferitele roci care formează scoarţa terestră. Procesele geochimice naturale au concentrat

Tabelul 2. **Procentele în greutate ale principalelor elemente chimice (clarkuri) conținute în scoarța terestră**

Elementul	Procentul	Elementul	Procentul	Elementul	Procentul
Oxigen	49,13	Flor	0,08	Beriliu	0,003
Siliciu	26,00	Bariu	0,05	Cobalt	0,002
Aluminiu	7,45	Azot	0,04	Plumb	0,0016
Fier	4,20	Stronțiu	0,075	Molibden	0,001
Calciu	3,25	Crom	0,03	Cesiu	0,001
Sodiu	2,40	Zirconiu	0,025	Brom	0,001
Potasiu	2,35	Vanadiu	0,02	Toriu	0,001
Magneziu	2,35	Nichel	0,02	Cadmiu	5.10^{-4}
Hidrogen	1,00	Zinc	0,02	Arsen	5.10^{-4}
Titan	0,61	Bor	0,01	Argint	2.10^{-5}
Carbon	0,35	Cupru	0,01	Argon	4.10^{-4}
Clor	0,20	Staniu	0,008	Mercur	1.10^{-4}
Fosfor	0,12	Uraniu	0,007	Iod	1.10^{-4}
Sulf	0,10	Litiu	0,005	Galiu	1.10^{-4}
Mangan	0,10	Aur	1.10^{-7}	Radiu	1.10^{-10}

multe elemente rare în substanțe minerale formînd zăcăminte de minereuri ușor de exploatat.

Se cunosc astăzi circa 1 700 de minerale. Mai importante sînt circa 100 minerale care formează 99,9 % din scoarța cunoscută a pămîntului. Mineralul este un corp solid, lichid sau gazos care are o structură și o compoziție chimică bine definită și se găsește în stare naturală. Prin asocierea mineralelor se formează rocile. O materie primă alcătuită din unul sau mai multe minerale din care se extrage rentabil un metal sau nemetal formează un minereu.

Pe lîngă întrebuințarea în industrie a mineralelor și minereurilor există unele care se folosesc direct : sarea de bucătărie, diamantul, corindonul, beriliul, marmura etc.

S-a stabilit că elementele se pot substitui unele pe altele în construcțiile cristaline după anumite criterii. Migrația elementelor depinde de factori interni legați de proprietățile atomilor și combinațiilor lor și de factori externi, adică de condițiile în care se găsește atomul.

Importanța elementelor nu este în corelație cu frecvența lor în scoarța pămîntului.

Răspîndirea elementelor în scoarță scade pe măsura creșterii numărului de ordine. Răspîndirea este invers proporțională cu puterea a 7-a și a 8-a a numărului de ordine. Aceste reguli nu sînt generale. De la prima regulă se abat elementele : litiu, beriliu, bor etc. De la a doua regulă se abat elementele : telur, zinc etc. Excepțiile acestea se datoresc structurii, dimensiunilor și concentrațiilor ionilor. Cînd concentrația unor ioni este mare în topitură, la cristalizare sînt înglobați în rețea ionii cu aceeași structură electronică și dimensiuni. Dacă nu se găsesc ioni vecini cu structură asemănătoare și dimensiuni de același ordin de mărime, atunci ionii care cristalizează se separă ca un compus independent. Elementele cu clarkuri

mici ca : rubidiul, scandiul, galiul, indiul etc. sînt foarte dispersate din cauza unor amestecuri pe care le dau cu alte minerale. Elementele cu clarkuri atomice foarte mici ca : telur, aur, platină etc. se găsesc sub formă de minerale independente. Există un paralelism între clarkul unui element şi numărul de minerale pe care acesta le formează. În cazul în care un element formează compuşi care nu cristalizează în aceeaşi formă cristalină (nu sînt izomorfi) cu cei vecini, el se separă sub forma unui compus independent în momentul cristalizării. Chimia scoarţei terestre, vecină cu suprafaţa, este mai complexă decît chimia straturilor interioare. La suprafaţă, temperaturile joase, presiunile mici, alterarea uşoară a compuşilor complică diferitele procese în comparaţie cu cele din interior.

Metale ca : zincul, plumbul, staniul, mercurul s-ar putea numi rare conform tabelului 2. Totuşi, datorită concentrării în anumite regiuni, posibilităţii de exploatare, ele sînt cunoscute încă din antichitate.

Dintre toate elementele naturale cunoscute şi izolate (89) unele (11) sînt în stare gazoasă în condiţii obişnuite (hidrogen, heliu, neon, argon, kripton, xenon, radon, fluor, clor, oxigen şi azot), altele (2) sînt lichide (brom şi mercur), iar restul sînt solide.

Combinaţiile chimice sînt formate, în general, din două, trei, patru şi rareori din mai multe elemente.

Elementele chimice cunoscute sînt date în tabelul 3. Masa atomică este dată în raport cu ^{12}C = 12,0000.

Parantezele indică numărul de masă al izotopului cu viaţa cea mai lungă.

Simbol, formulă chimică, reacţie chimică. Elementele poartă diferite denumiri care reflectă unele din proprietăţile lor clor (*cloros* = galben verzui), hidrogen (*idor* = apă, *genaio* = formare), oxigen (formator de oxizi), locul sau mineralele în care s-au găsit, patria celui care le-a descoperit (galiu, germaniu, franciu, scandiu etc.), numele unor mari chimişti (mendeleeviu, lawrenciu, curiu etc.), numele unor planete (uraniu, plutoniu).

J. J. Berzelius a propus ca denumirile atomilor elementelor să fie reprezentate în mod simbolic şi convenţional prin prima literă a numelui lor latin sau latinizat. În cazul elementelor care încep cu aceeaşi literă, se adaugă la iniţială litera a doua, a treia sau a patra. A luat astfel naştere simbolul elementelor chimice : Nitrogenium N(azot), Plumbum Pb, Cesium Cs, Aurum Au, Hydrogenium H, Ferrum Fe etc. S-au notat cu două litere unele elemente (Pb, Fe şi Cs) pentru a le diferenţia de Phosphorum P, Fluorum F, Carbonium C etc.

Combinaţiile chimice se reprezintă şi ele simbolic prin formule chimice. Formula chimică reprezintă simbolic elementele care constituie substanţa chimică, iar numărul din dreapta jos al fiecărui simbol reprezintă numărul de atomi care intră în combinaţie. De exemplu formula NH_3 arată că amoniacul este format din azot şi hidrogen şi, în plus, că unui atom de azot îi corespund în amoniac 3 atomi de hidrogen. Formula chimică indică de la început diferenţele cantitative între compuşii formaţi din

Tabelul 3. **Elementele chimice**

Denumirea	Simbolul	Nunărul atomic	Masa atomică	Denumirea	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică
Actiniu	Ac	89	(227)	Mangan	Mn	25	54,948
Aluminiu	Al	13	26,981	Mendeleeviu	Md	101	(256)
Americiu	Am	95	(243)	Mercur	Hg	80	200,59
Antimoniu	Sb	51	121,75	Molibden	Mo	42	95,94
Argint	Ag	47	107,870	Neodim	Nd	60	144,24
Argon	Ar	18	39,948	Neon	Ne	10	20,183
Arsen	As	33	74,922	Neptuniu	Np	93	(237)
Astatin	At	85	(210)	Nichel	Ni	28	58,71
Aur	Au	79	196,967	Niobiu	Nb	41	92,906
Azot	N	7	14,007	Nobeliu	No	102	(255)
Bariu	Ba	56	137,34	Osmiu	Os	76	190,2
Beriliu	Be	4	9,102	Oxigen	O	8	15,9994
Berkeliu	Bk	97	(249)	Paladiu	Pd	46	106,4
Bismut	Bi	83	208,98	Platină	Pt	78	195,09
Bor	B	5	10,811	Plumb	Pb	82	207,19
Brom	Br	35	79,909	Plutoniu	Pu	94	(242)
Cadmiu	Cd	48	112,40	Poloniu	Po	84	(210)
Calciu	Ca	20	40,08	Potasiu	K	19	39,102
Californiu	Cf	98	(251)	Praseodim	Pr	59	140,907
Carbon	C	6	12,011	Prometiu	Pm	61	(147)
Ceriu	Ce	58	140,12	Protactiniu	Pa	91	(231)
Cesiu	Cs	55	132,91	Radiu	Ra	88	(226)
Clor	Cl	17	35,453	Radon	Rn	86	(222)
Cobalt	Co	27	58,933	Reniu	Re	75	186,23
Crom	Cr	24	52,00	Rodiu	Rh	45	102,91
Cupru	Cu	29	63,54	Rubidiu	Rb	37	85,47
Curiu	Cm	96	(247)	Ruteniu	Ru	44	101,07
Disprosiu	Dy	66	162,50	Samariu	Sm	62	150,35
Einsteiniu	Es	99	(254)	Scandiu	Sc	21	44,956
Erbiu	Er	68	167,26	Seleniu	Se	34	78,96
Europiu	Eu	62	151,96	Siliciu	Si	14	28,086
Fier	Fe	26	55,847	Sodiu	Na	11	22,9898
Fermiu	Fm	100	(253)	Staniu	Sn	50	118,69
Fluor	F	9	18,998	Stronțiu	Sr	38	87,62
Fosfor	P	15	30,974	Sulf	S	16	32,064
Franciu	Fr	87	(223)	Taliu	Tl	18	204,37
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Tantal	Ta	73	180,948
Galiu	Ga	31	69,72	Tehnețiu	Tc	43	(99)
Germaniu	Ge	32	72,59	Telur	Te	52	127,60
Hafniu	Hf	72	178,49	Terbiu	Tb	65	158,924
Heliu	He	2	4,003	Titan	Ti	22	47,90
Hidrogen	H	1	1,007897	Toriu	Th	90	232,04
Holmiu	Ho	67	164,93	Tuliu	Tm	69	168,934
Indiu	In	49	114,82	Uraniu	U	92	238,03
Iod	I	53	126,904	Vanadiu	V	23	50,942
Iridiu	Ir	77	192,2	Wolfram	W	74	183,85
Kripton	Kr	36	83,80	Xenon	Xe	54	131,30
Lantan	La	57	138,91	Yterbiu	Yb	70	173,04
Lawrenciu	Lw	103	(257)	Ytriu	Y	39	88,905
Litiu	Li	3	6,939	Zinc	Zn	30	65,37
Lutețiu	Lu	71	174,97	Zirconiu	Zr	40	91,22
Magneziu	Mg	12	24,312				

aceleaşi elemente; de exemplu : N_2O, NO, N_2O_2, NO_2, N_2O_5, NO_3 sau H_2O, H_2O_2.

Reacţiile chimice sau fenomenele chimice pot fi reprezentate folosind formulele chimice. Relaţia dintre substanţele care intră în reacţie şi cele care ies din reacţie scrisă sub forma unei egalităţi, între formulele compuşilor respectivi, se numeşte *ecuaţie chimică*. În partea stîngă a egalităţii se scriu substanţele iniţiale, iar în partea dreaptă se scriu substanţele care se formează din reacţie. Substanţele din acelaşi membru se despart prin semnul plus.

Reacţiile chimice se clasifică după numărul moleculelor care participă la reacţie (monomoleculare, bimoleculare, trimoleculare), după viteza lor, după efectul termic al reacţiei (exoterme, endoterme), după starea echilibrului de reacţie (totale şi opuse), după starea sistemelor care reacţionează (omogene, eterogene), după mecanismul reacţiilor (transfer de electroni, ionice, radicalice, omolitice, eterolitice, catalitice, în lanţ, simultane, succesive) şi după natura proceselor care au loc : hidrogenare, diazotare, halogenare, adiţie, descompunere, combinare, substituţie, dublă substituţie, oxido-reducere, dismutaţie, neutralizare, hidroliză, precipitare, complexare etc.

Fenomenul prin care o substanţă compusă se transformă în altele mai simple sau chiar în elemente, sub acţiunea căldurii se numeşte reacţie de *descompunere termică*. De exemplu, sub influenţa căldurii, oxidul roşu de mercur se transformă în elemente. Fenomenul se reprezintă simbolic astfel :

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2$$

Descompunerea mai poate fi provocată de lumină, de presiune etc.

Efectele chimice ale luminii pot fi variate : descompuneri, sinteze, polimerizări, depolimerizări, reduceri, oxidări etc. Procesul de impresionare a plăcilor fotosensibile, a hîrtiei sau a filmelor respective este de descompunere fotochimică.

Este cunoscut faptul că peroxidul de bariu BaO_2, la 800 °C, are o presiune de vapori a oxigenului la suprafaţa sa mai mare decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci, el se descompune în oxigen şi oxid de bariu, conform reacţiei :

$$2\,BaO_2 \rightleftarrows 2\,BaO + O_2$$

Această reacţie este *reversibilă*, întucît la 550°C presiunea de vapori a oxigenului la suprafaţa BaO este mai mică decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci, oxidul de bariu adiţionează în aceste condiţii oxigen.

Cînd două sau mai multe elemente sau substanţe compuse reacţionează spre a da substanţe noi, se spune că are loc o *reacţie de combinare*. Astfel, arderea sulfului, a carbonului sînt fenomene de combinare a sulfului sau carbonului cu oxigenul.

$$S + O_2 = SO_2$$
$$C + O_2 = CO_2$$

Tot reacții de combinare sînt, de exemplu, acțiunea trioxidului de sulf asupra apei, cu formare de acid sulfuric, formarea clorurii de amoniu etc. :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Înlocuirea unui element dintr-o combinație, cu alt element, poartă numele de *reacție de substituție simplă*. Iată cîteva exemple de acest tip :

$$2H_2O + 2Na = 2\,NaOH + H_2$$
$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

Cînd procesul de substituție se desfășoară între două substanțe are loc o *reacție de dublă substituție* sau *dublu schimb*. Astfel, sînt de exemplu, reacțiile :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$
$$Pb\,(NO_3)_2 + 2\,KI = PbI_2 + 2KNO_3$$

Reacțiile în care un element se oxidează și altul se reduce poartă numele de *reacții de oxido-reducere*. Un astfel de exemplu este reacția dintre permanganatul de potasiu și sulfatul de fier (II) :

$$2\,KMnO_4 + 10\,\,FeSO_4 + 8\,\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 5\,\,Fe_2\,(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

În cazul în care același fel de atomi din aceeași substanță, în parte se reduc, iar în parte se oxidează, în același proces, reacția se numește de *dismutație* sau de *disproporționare*. Un exemplu este dismutația sărurilor de cupru (I) :

$$Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2$$

În general în reacțiile de disproporționare se produce transferul unor atomi sau grupe de atomi între molecule de aceeași specie sau de specii diferite.

Reacțiile dintre acizi și baze poartă numele de *reacții de neutralizare*. Prin neutralizare se formează o sare și molecule de apă :

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$As(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AsO_3 + 3\,H_2O$$

Reacțiile unor substanțe cu apa, care conțin porțiuni din molecula apei în produșii finali se numesc *reacții de hidroliză*, de exemplu hidroliza acetatului de sodiu și a triclorurii de bismut :

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2\,HCl$$

Cînd dintr-o reacție apare un precipitat, reacția se numește de *precipitare*. De exemplu, precipitarea sulfatului de bariu are loc conform reacției :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HCl$$

Formarea unei combinații complexe indică o *reacție de complexare*. De exemplu, iodura de mercur (II) se dizolvă în iodură de potasiu, rezultînd o combinație complexă :

$$HgI_2 + 2KI = K_2\,[HgI_4]$$

Există și alte tipuri de reacții asupra cărora se va reveni în capitolele următoare.

4

METODELE EXPERIMENTALE ALE CHIMIEI

Prin metodă (*methodos*; *meta*=cu; *odos*=cale) se înţelege calea, mijlocul prin care cercetătorul reuşeşte să pună în lumină, să descopere, substanţe noi, mijlocul prin care le determină proprietăţile sau modul sistematic de a acţiona pentru atingerea unui scop.

Dezvoltarea chimiei s-a desfăşurat paralel cu dezvoltarea metodelor de cercetare. Chimia teoretică se bazează în mare măsură pe metodele teoretice ale fizicii şi matematicii, chimia preparativă, pe analize şi sinteze. În vederea caracterizării unui proces, a unei substanţe, se foloseşte astăzi un număr variat de metode practice şi teoretice.

Astfel, de exemplu, chimia foloseşte metode teoretice şi experimentale de cercetare. Dintre metodele teoretice se citează metodele chimiei cuantice, metodele statistice, metodele cinetice, termodinamice.

Chimia cuantică utilizează metoda legăturii de valenţă (VB = Valence bond approximation), metoda orbitalilor moleculari (LCAO = Linear combination of atomic orbitals) cu diferitele sale variante (HMO—LCAO = Hückel approximation...) etc. Aceste metode au drept scop de a prevedea prin calcul unele dintre proprietăţile principale ale moleculelor, ca : energia acestora, proprietăţile lor magnetice sau electrice, spectrele.

Pe lîngă aceste metode teoretice, chimia fizică se foloseşte de o serie de metode experimentale. În acest sens se cunosc : metode optice, electrochimice etc.

Cele mai vechi metode ale chimiei experimentale sînt : analiza şi sinteza.

ANALIZA

În general analiză înseamnă descompunerea unui obiect sau fenomen în părţile elementare (*analysis*=a descompune). Mai exact, analiză înseamnă determinarea părţilor elementare din care este constituit un obiect complex, un amestec, o substanţă compusă.

O fază preliminară analizei propriu-zise este analiza imediată, care are drept scop izolarea substanţelor dintr-un amestec. Metodele analizei imediate se împart în metode fizice şi chimice. Metodele fizice de analiză se bazează pe proprietăţi fizice şi fenomene fizice ; cele chimice se bazează pe proprietăţi chimice şi fenomene chimice.

Metode fizice de analiză imediată. Amestecul din care se separă componentele poate fi omogen sau eterogen, solid, lichid, sau gazos.

Separarea unui amestec eterogen solid-solid. Procedeul manual sau mecanic. În cazul unor amestecuri de substanţe în care părţile componente sînt vizibile, separarea se poate face manual sau mecanic. Prin vînturare într-un curent de aer se pot separa corpuri de densităţi diferite. Prin cernere manuală sau mecanică se poate separa, de exemplu, nisipul de pietriş. Separarea componentelor unui minereu după densitate se poate face cu un curent de apă care se mişcă alternativ ascendent şi descendent (zeţaj). Un strat filtrant şi o sită opresc trecerea materialului în vasul cu lichid. Mişcarea apei se face cu un piston sau cu un curent de aer comprimat.

Procedeul hidraulic. Minereul sfărîmat în dispozitive speciale (concasoare sau mori cu bile) se spală sau se antrenează cu un curent de apă. Pe baza densităţii diferite se separă substanţele mai uşoare, se separă minereul preţios de sterilul sau ganga inutilizabilă.

Procedeul flotaţiei. Flotaţia este un procedeu de separare a minereurilor de substanţele sterile, procedeu care se bazează pe faptul că particulele mici de minerale pot pluti într-un lichid, deşi au densitatea mai mare decît a acestuia, datorită forţelor care apar la contactul dintre diferitele faze (solidă, lichidă, gazoasă). Flotaţia se bazează deci pe capacitatea diferită de udare a mineralelor.

Pentru mărirea capacităţii de plutire, a flotabilităţii particulelor solide, acestea se amestecă cu uleiuri minerale, gudroane etc., sau se produce o spumă la suprafaţa lichidului prin insuflarea de aer comprimat, agitare mecanică şi tratare a apei cu anumite substanţe (spumanţi), care menţin bulele de aer. Dacă într-o soluţie apoasă a unei substanţe organice slab polare se introduce o pulbere de silicat şi de sulfură, la suprafaţa silicatului se absorb moleculele de apă (silicatul este udat), iar la suprafaţa sulfurii, cele organice.

Barbotînd aer prin soluţie, bulele de aer adsorb aproape numai moleculele slab polare care au fost adsorbite pe suprafaţa sulfurii. Particulele de silicaţi nu aderă la bulele de aer şi cad la fund, pe cînd sulfura se adună în spumă (fig. 4). Minereul care interesează se concentrează în spumă, iar sterilul cade la fund.

Procedeul magnetic. Principiul acestei metode constă în faptul că substanţele paramagnetice şi feromagnetice sînt atrase în cîmpul neomogen al unui magnet. Substanţele diamagnetice sînt respinse de liniile de forţă ale cîmpului magnetic. De aceea, substanţe ca oxizii de fier şi mangan,

carbonații de fier și mangan pirita etc. sînt atrase de un magnet, pe cînd majoritatea substanțelor din gangă sînt respinse, fiind diamagnetice.

Dizolvarea fracționată. Dizolvarea este un proces de dispersare moleculară a unei substanțe solide, lichide sau gazoase în mediul de dispersie, în general lichid, cu formarea unei soluții. În cazul în care se găsește un dizolvant adecvat pentru una din substanțele componente ale unui amestec este vorba de o *dizolvare fracționată*. Astfel, din amestecul de sare și sulf se poate separa sarea prin dizolvare în apă, iar sulful se poate separa prin dizolvare în sulfură de carbon.

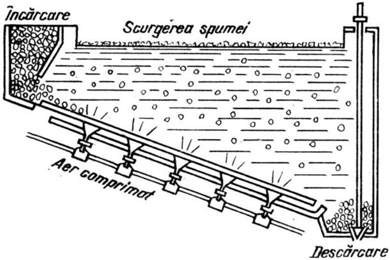


Fig. 4

Cristalizarea fracționată. Cristalizarea este un proces prin care o substanță trece din stare lichidă, gazoasă sau din soluție, în stare solidă cristalină. *Cristalizarea fracționată* este o separare prin cristalizare repetată a unui amestec de substanțe dizolvate, folosind diferența de solubilitate într-un dizolvant sau diferența între vitezele de cristalizare ale substanțelor dizolvate.

Cristalizarea fracționată a rezolvat probleme de mare interes științific și practic ; de exemplu, separarea lantanidelor). Lantanidele diferențiindu-se foarte puțin din punct de vedere chimic au fost separate și prin cristalizarea fracționată a unor azotați dubli ; în aceste cazuri sînt necesare mii de cristalizări.

Sublimarea. Această operație constă în trecerea directă a unei substanțe din stare cristalină în stare de vapori (fără trecere prin starea lichidă). Sublimarea se produce la temperatura la care presiunea de vapori a solidului atinge presiunea atmosferică.

Prin sublimare se poate separa dintr-un amestec o substanță sublimabilă de altele nesublimabile. Presiunea de vapori a iodului este atît de mare, încît într-un borcan închis se observă, după un timp, depunerea cristalelor pe capacul borcanului. Astfel, iodul se purifică, prin sublimare. Dioxidul de carbon solid are presiunea de vapori egală cu 760 mm Hg la — 78°C. Acesta este punctul de sublimare al dioxidului de carbon.

Sublimarea se poate face la presiune obișnuită, în vid, în curent de gaz inert. Se folosesc aparate de sublimare cum sînt acelea descrise de A. J. Bailey, Q. Kempf, O. Nelson etc.

Topirea fracționată. Substanțele pure prezintă puncte de topire fixe. Încălzind treptat un amestec omogenizat de substanțe, se pot separa succesiv diferitele componente. Se execută astfel o *topire fracționată*.

Sublimarea fracționată. Sublimarea fracționată este un procedeu de separare a componentelor sublimabile ale unui amestec pe baza punctelor de sublimare diferite.

Separarea unui amestec eterogen solid-lichid. Amestecurile eterogene solid-lichid se pot separa prin : sedimentare, decantare, centrifugare și filtrare.

Sedimentarea și decantarea. Într-un sistem eterogen solid-lichid are loc o aranjare a componentelor aflate în suspensie în lichid, după densitatea lor datorită gravitației. Substanța solidă cu densitatea cea mai mare se depune pe fundul vasului (sedimentare), urmată de altele cu densitate mai mică, lichidul rămînînd în partea superioară. Acest lichid poate fi transvazat în alt vas prin înclinarea ușoară a primului vas și deversarea înceată a lichidului (decantare) sau sifonarea acestuia de deasupra sedimentului. În instalațiile de purificare a apei, o primă fază este sedimentarea și decantarea. Dispozitivele de acest fel poartă numele de *decantoare.*

Centrifugarea. Centrifugarea este o operație de separare bazată pe acțiunea forței centrifuge asupra componentelor cu densități diferite, aflate într-un amestec de lichide sau de lichid și părți solide în suspensie. Centrifuga constă, în principiu, dintr-un vas care se rotește cu turație mare în jurul unui ax. Există centrifuge acționate manual, mecanic sau electric. Centrifugele obișnuite au o turație de cîteva (1 — 15) mii de rotații pe minut. Ultracentrifugele pot atinge pînă la 120 000 rot/min. Centrifugarea se folosește atunci cînd substanța astupă porii prea fini ai filtrelor sau se descompune în contact cu masa filtrantă. Se folosește în industria alimentară, de exemplu, pentru separarea untului de zer.

Filtrarea. Operația de separare a fazei solide în suspensie dintr-un amestec eterogen solid-lichid aflat în mișcare prin trecerea lichidului printr-un strat filtrant care este permeabil pentru faza lichidă se numește *filtrare.* Particulele solide de pe filtru formează reziduul, iar lichidul ce trece prin filtru constituie filtratul. Se deosebesc : filtre de hîrtie calitativă sau cantitativă, de sticlă, de porțelan etc. Dispozitivul din sticlă în care se introduce filtrul constituie pîlnia de filtrare.

Pîlnia poate avea fundul poros (fritat) și corpul de sticlă sau de porțelan (creuzet filtrant). Pîlnia Büchner este din porțelan și are fundul cu multe orificii. Viteza de filtrare depinde de înălțimea coloanei hidrostatice, de diametrul tijei, de presiunea de deasupra lichidului de filtrat, de presiunea de sub lichidul de filtrat (filtrarea în vid).

În industrie se folosesc filtre rotative, filtre cu serpentină, filtre cu membrană etc. Mult folosite sînt filtrele-presă, și filtrele-nuce.

Filtrele presă constau dintr-o serie de plăci filtrante acoperite cu o plasă, montate pe bare și acționate de o presă pentru a se suprapune etanș. Între plăci se găsește suspensia de filtrat. Lichidul se scurge sub acțiunea unei pompe centrifuge.

Filtrul nuce este construit dintr-o cuvă de material ceramic, tablă sau lemn, găurită pe fund, peste care se așază o masă filtrantă. Sub acest filtru se face vid.

Separarea unui amestec eterogen solid-gaz. Acest tip de amestec poate fi separat prin filtrare.

Separarea prin filtrare. Fumul, praful sau vaporii de apă din ceață (amestec lichid-gaz) pot fi separați cu ajutorul unui aspirator prevăzut cu filtru de vată sau cu o altă masă poroasă.

Purificarea gazelor se realizează și prin precipitarea electrostatică a dispersiei solide sau lichide, ale cărei particule se încarcă negativ și migrează sub acțiunea cîmpului electric, de la electrozii negativi (de emisie) la electrozii pozitivi (de reținere), de unde se colectează prin curgere liberă sau prin scuturare. Se deosebesc filtre electrostatice cu țevi sau plăci. Se aplică tensiuni pînă la 100 000 V. La fabricarea acidului sulfuric, pentru purificarea dioxidului de sulf se folosește, de exemplu, filtrul electrostatic Cotrell.

Separarea unui amestec eterogen lichid-lichid. Lichidele nemiscibile se separă cu pîlnia de separare și cu centrifuga.

Separarea lichidelor nemiscibile cu pîlnia de separare. Două sau mai multe lichide nemiscibile, în stare de repaus, se separă între ele pe baza diferenței lor de densitate sub acțiunea gravitației. Stratul superior se poate separa de cel inferior prin decantare, iar stratul inferior se poate separa de cel superior cu ajutorul unei pîlnii speciale, numită pîlnie de separare.

Separarea prin centrifugare. Această operație poate accelera separarea a două lichide, ținînd seama de faptul că forța lor centrifugă este diferită. De exemplu, din lapte, care este o emulsie de picături de grăsime lichidă într-o soluție apoasă, se pot separa prin centrifugare cele două faze lichide.

Amestecuri omogene. Sistemele fizico-chimice care au calitatea de a prezenta anumite proprietăți fizice și chimice (compoziție chimică, densitate, temperatură, permeabilitate magnetică etc.) egale în toată masa lor se numesc sisteme omogene. Aceste sisteme nu prezintă suprafețe de separație și particulele amestecate au dimensiuni moleculare. Prin omogenizare, componentele unui amestec eterogen se amestecă astfel încît amestecul să aibă aceeași compoziție în toată masa lui.

Separarea unui amestec omogen solid. Un amestec omogen solid se poate separa prin topire fracționată, sublimare fracționată etc.

Separarea unui amestec omogen lichid. Amestecurile a două sau mai multe lichide care diferă prin punctele de fierbere se pot separa prin distilare fracționată sau prin solidificare fracționată în cazul în care au și puncte de solidificare diferite. Există amestecuri de două lichide care fierb la o temperatură constantă, fără a-și schimba compoziția (azeotrope). Demixtiunea sau distrugerea azeotropului se face alegînd o presiune de distilare convenabilă, introducînd un component suplimentar în care unul

dintre componentele azeotropului este insolubil sau cu care unul din componente formează un nou azeotrop, transformînd chimic unul din componentele azeotropului sau prin adsorbţia unuia pe un material adecvat şi, în sfîrşit, cristalizînd fracţionat cele două componente ale azeotropului.

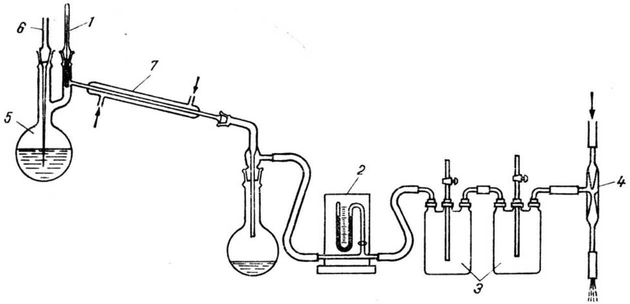


Fig. 5

D i s t i l a r e a f r a c ţ i o n a t ă. Pentru purificarea unui lichid sau separarea lui de alte lichide care au puncte de fierbere diferite cu cel puţin 20°C, se foloseşte distilarea simplă la presiune redusă (fig. 5) sau la presiune obişnuită. Lichidele din balonul *5* prevăzut cu o capilară *6* şi cu termometrul *1* se volatilizează şi apoi vaporii se condensează în refrigerentul *7*. Pompa *4* este legată de instalaţie prin intermediul vaselor *3* şi al manometrului *2*. Un amestec de mai multe lichide cu puncte de fierbere diferite cu cîteva grade se poate separa prin distilare fracţionată. Se deosebesc: distilarea fracţionată simplă, în vid sau moleculară (pentru substanţe cu presiune de vapori foarte mică). În procedeul distilării fracţionate are loc colectarea componentelor separate în funcţie de temperatura la care distilă. Pentru purificare, aceste fracţiuni se redistilă. Procedeul redistilării fracţionate poate fi înlocuit cu procedeul rectificării în instalaţii numite coloane de rectificare (fig. 6, *a*). Rectificarea constă dintr-o serie de evaporări şi condensări succesive în lungul coloanei. Lichidele din balonul *1* prevăzut cu termometrul *2* se fierb şi se separă în coloana *4* prevăzută cu termometrul *3*. Refrigerentele *5* şi *6* condensează vaporii. În fig. 6, *b* este dat un detaliu al coloanei, iar în fig. 6, *c*, un taler. Există diferite tipuri de coloane: cu bule (Würtz), cu umplutură (Hempel), cu ace înţepate (Vigreux), cu talere rotative etc. Eficacitatea distilării cu coloană depinde de umplutură, de lungimea coloanei, de viteza de stabilire a echilibrului, de numărul de talere etc.

C r i s t a l i z a r e a   f r a c ţ i o n a t ă. O soluţie rezultată prin dizolvarea unui solid (dizolvatul) într-un lichid (dizolvantul) este de asemenea, un sistem omogen. Cristalizarea dizolvatului din soluţie este un proces

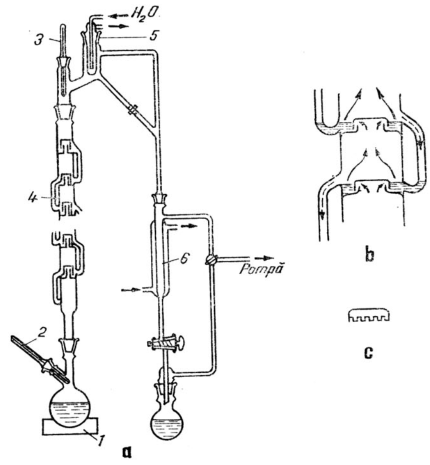


Fig. 6

influenţat de concentraţia dizolvatului, de solubilitatea sa, de temperatură, frecarea pereţilor vasului cu o baghetă (se produc germeni de cristalizare), agitare, însămînţare cu o substanţă izomorfă, ultrasunete, lumină, cîmpuri magnetice şi electrice. Cînd în soluţie se găseşte un singur dizolvat, se evaporă soluţia pentru a mări concentraţia, sau se răceşte soluţia pentru a atinge starea de saturare, cînd începe cristalizarea şi deci separarea. Pentru separarea din soluţie a mai multor substanţe componente cu proprietăţi analoge se foloseşte cristalizarea fracţionată (fig. 7). Substanţele se dizolvă în dizolvantul R (A_0). La concentrare

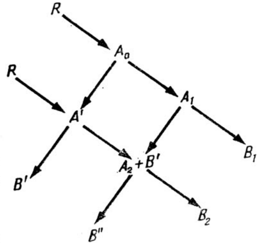


Fig. 7

se formează cristalele A' și rezultă o soluție A_1. Cristalele A' se dizolvă în dizolvant pur R și se concentrează. Apar cristalele B' și o soluție A_2. Soluția A_1 se concentrează și apar cristalele B' și o soluție B_1. Se amestecă soluția A_2 cu cristalele B' și se concentrează. Apar cristalele B'' și o soluție B_2 etc.

Extracția cu dizolvanți selectivi. Această operație se bazează pe echilibrul eterogen care se stabilește la repartiția unei anumite substanțe între două faze lichide nemiscibile. Raportul concentrațiilor în cele două faze (legea Nernst—coeficientul de repartiție) caracterizează eficiența procesului de extracție. Extracția se face prin agitare, macerare, percolare.

Macerarea este operația de obținere a unui produs lichid (macerat) dacă o substanță solidă sau un amestec solid se lasă mai mult timp în contact cu un dizolvant.

Percolarea constă în extragerea dintre-un amestec solid a unei substanțe prin dizolvare într-un dizolvant care străbate amestecul. Percolarea amestecurilor lichide sau gazoase se realizează trecîndu-le pe acestea prin adsorbanți.

Extracția unei substanțe dintr-un amestec solid se face cu dizolvanți selectivi.

Dializa. *Dializa* este proprietatea ionilor și a moleculelor din soluțiile propriu-zise de a difuza prin membrane semipermeabile. Pe această proprietate se bazează purificarea soluțiilor coloidale care nu difuzează prin membranele semipermeabile. În prezent se folosesc coloane de dializă și electrodializoare. *Ultrafiltrarea* este procesul de separare a particulelor coloidale de produși moleculari, care le impurifică, cu ajutorul ultrafiltrelor. Ultrafiltrul conține o membrană semipermeabilă.



Fig. 8

Separarea unui amestec omogen gazos. Componentele unui amestec omogen gazos se pot separa prin difuziune prin pereți poroși, absorbție și desorbție selectivă, lichefiere și distilare fracționată.

Difuziunea prin pereți poroși. Trecerea unui fluid printr-un mediu poros se numește *difuziune* prin pereți poroși. Difuziunea gazelor este caracterizată de coeficientul de difuziune care depinde de masele moleculare și de vitezele lor. Două gaze cu coeficienți de difuziune diferiți pot fi separate într-un curent de vapori de apă trecîndu-le printr-un perete poros (fig. 8). Amestecul de gaze intră prin tubul *1*, după care gazul mai ușor difuzează prin vasul poros *3* și este antrenat de un alt gaz ce intră prin orificiul 2 și iese prin orificiul *4*.

Pe această cale au fost separate amestecuri de heliu și neon, amestecuri de hidrogen și azot, izotopii carbonului, ai neonului etc.

Absorbția și desorbția selectivă. *Absorbția* este un proces fizico-chimic, în care un gaz (absorbatul) pătrunde, prin difuziune,

în masa unui lichid (absorbantul). *Desorbția* este procesul invers. Absorbția și desorbția depind de masa moleculară a gazului, de temperatură, de absorbant etc. Fiecare absorbant prezintă o capacitate de absorbție diferită pentru diverse componente gazoase. Prin alegerea corectă a absorbantului se realizează separarea dintr-un amestec gazos al unor componente valoroase sau se separă componentele nocive. Cele două procese pot fi cuplate. Cînd fenomenul are loc la suprafața unui solid se numește *adsorbție*. Gazele inerte au fost separate prin adsorbție și *desorbție selectivă* pe cărbune de nucă de cocos.

Metode chimice de analiză imediată. În aceste metode se folosesc reactivi cu care se pot separa din amestecul respectiv numai unele dintre componentele amestecului, celelalte nefiind atacate. În general, amestecurile omogene se transformă în eterogene printr-o reacție chimică, în care un component ia o formă de agregare diferită de cea a amestecului inițial. Cu un reactiv potrivit se precipită într-o soluție una dintre componente și apoi se filtrează. De exemplu, dacă într-o soluție apoasă de clorură de sodiu și diclorură de magneziu se adaugă dioxid de sodiu, carbonat de sodiu sau fosfat monosodic, precipită ionii de magneziu sub formă de hidroxid, carbonat sau fosfat de magneziu. De asemenea, dintr-un amestec de substanțe solide se pot separa componentele prin trecere în soluție a uneia dintre ele prin tratare cu un reactiv adecvat. Dintr-un amestec de sulfură de cupru și sulfură de arsen proaspăt precipitate, numai ultima se dizolvă în polisulfură de amoniu.

Analiza chimică, reprezintă operația de identificare sau de determinare a compoziției chimice a unei substanțe prin intermediul unor reacții specifice sau al unor proprietăți fizico-chimice. Combinațiile pure fiind substanțe compuse nu se pot scinda sau descompune decît prin reacții chimice, care se utilizează la determinarea compoziției.

Analiza chimică, în general, se împarte în analiză anorganică și analiză organică, după compușii la care se referă. Determinarea naturii, adică a calității componentelor unei substanțe se numește analiză calitativă. Determinarea raportului componentelor unei substanțe se numește analiză cantitativă. Atît analiza anorganică cît și cea organică cuprind macroanaliza, semimicro și microanaliza, după cantitatea de substanță luată în lucru. Macroanaliza folosește cantități de ordinul decigramelor; semimicroanaliza, cantități de ordinul centigramelor, și microanaliza, cantități de ordinul miligramelor.

Analiza calitativă anorganică se referă la recunoașterea atomilor și ionilor pe cale chimică sau fizico-chimică. *Analiza cantitativă anorganică* cuprinde analiza gravimetrică, volumetrică și fizico-chimică.

Analiza organică calitativă și cantitativă cuprind : analiza elementară, care se referă la identificarea și determinarea elementelor combinațiilor organice și analiza funcțională, care se referă la recunoașterea și determinarea funcțiunilor organice.

Gravimetria se bazează pe separarea din soluţie, cu ajutorul unui reactiv, a unui component al unei substanţe sub forma unui precipitat insolubil şi cîntărirea acestuia. Printr-un calcul ulterior se determină procentul din componentul aflat în precipitat şi deci în substanţa de analizat.

Volumetria este o metodă în care soluţia de cercetat, care conţine o cantitate necunoscută dintr-o substanţă, se titrează cu un reactiv de concentraţie cunoscută; are loc o reacţie chimică (de neutralizare, oxido-reducere, precipitare, complexare) al cărei sfîrşit (punct de echivalenţă) se pune în evidenţă prin diferite metode (cu ajutorul indicatorilor prin mijloace fizico-chimice). Din volumul de reactiv utilizat se calculează cantitatea substanţei de determinat.

În analiza de gaze, componentele unui amestec gazos sînt absorbite selectiv în reactivi specifici. Cînd se măsoară volumul unui gaz rezultat într-o reacţie, metoda se numeşte gaz-volumetrică.

Cele mai importante metode fizico-chimice de analiză sînt : metodele optice şi metodele electrochimice. Metodele optice se împart în : metode fotometrice, metode refractometrice, metoda polarimetrică, metoda spectrală, metoda de analiză prin luminiscenţă. Metodele fotometrice cuprind : colorimetria şi spectrofotometria, turbidimetria şi nefelometria. Colorimetria şi spectrofotometria se bazează pe măsurarea cantităţii de lumină absorbită de o soluţie colorată; turbidimetria, pe măsurarea cantităţii de lumină absorbită de către particulele unei suspensii; nefelometria, pe măsurarea cantităţii de lumină împrăştiată de către particulele unei suspensii; refractometria, pe măsurarea indicelui de refracţie al substanţei; polarimetria, pe studiul rotirii planului de polarizare al luminii; analiza spectrală, pe studiul spectrelor substanţei de analizat. Analiza prin luminiscenţă studiază intensitatea luminii emise de către o substanţă sub influenţa energiei radiante incidente.

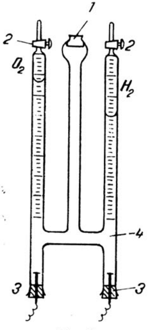


Fig. 9

Dintre metodele electrochimice se menţionează : electroliza, potenţiometria, polarografia şi conductometria.

Electroliza este transportul ionilor dintr-o soluţie sub acţiunea unui cîmp electric şi depunerea lor pe electrozi. Apa, considerată pe vremuri un element, a putut fi analizată prin electroliză cu aparatul Hoffmann (fig. 9).

Aparatul Hoffmann *4* se umple prin pîlnia *1.* Cele două braţe sînt prevăzute cu robinetele *2* şi electrozii *3.*

Electrogravimetria constă în depunerea cantitativă din soluţie, prin electroliză, a unui metal la catod sau a oxidului metalic la anod şi cîntă-

rirea substanţei depuse. Cunoaşterea cantităţii dintr-un ion existent într-o soluţie, contribuie la analiza substanţei dizolvate în acea soluţie.

Electroforeza este deplasarea particulelor coloidale sau în suspensie sub acţiunea unui cîmp electric. Electroforeza serveşte la separarea anionilor, cationilor şi a unor molecule organice.

Potenţiometria se bazează pe măsurarea potenţialelor care apar între o soluţie şi un electrod polarizat (pe care este depusă o substanţă), cufundat în această soluţie. Pot fi urmărite potenţiometric procese de neutralizare, de oxido-reducere, de precipitare şi de formare de complecşi.

Conductometria constă în măsurarea conductibilităţii electrice a unei soluţii. Folosind curbe de etalonare cu soluţii de concentraţie cunoscută se poate cunoaşte concentraţia unei soluţii necunoscute din măsurători de conductibilitate.

Polarografia măsoară variaţia intensităţii curentului unei cuve ce conţine o soluţie de cercetat cu doi electrozi de mercur, din care unul picurător şi polarizabil pe cînd al doilea este nepolarizabil, în funcţie de tensiunea variabilă aplicată lor. Potenţialul de semi-treaptă se utilizează în scopuri analitice calitative, iar înălţimea treptei în scopuri analitice cantitative.

Există metode de analiză bazate pe : densitate, viscozitate, tensiune superficială etc.

Metodele de analiză sînt şi metode de cercetare în chimie, permiţînd determinarea anumitor caracteristici ale combinaţiilor sau proceselor chimice. De exemplu, metoda polarografică permite, printre altele, să se determine numărul de coordinaţie şi constanta de stabilitate a unei combinaţii complexe, iar metoda conductometrică, permite să se determine numărul de ioni în care se disociază o combinaţie într-un dizolvant.

În sens restrîns, analiza înseamnă descompunere. Descompunerile chimice se fac în general cu consum de energie electrică, termică, luminoasă etc. Electroliza este o descompunere chimică cu ajutorul electricităţii.

O descompunere termică ce prezintă şi un interes istoric este cea a oxidului roşu de mercur. Reacţia a fost folosită întîia oară de J. Priestley şi A. L. Lavoisier pentru prepararea oxigenului. Dintr-o substanţă compusă (HgO) se formează două elemente.

Unele combinaţii chimice se descompun sub acţiunea luminii. În reacţia de formare a acidului clorhidric din clor şi hidrogen, M. Bodenstein (1913) şi W. Nernst (1918) au arătat că are loc, printre altele, descompunerea sau disocierea fotochimică a moleculelor de clor în doi atomi de clor. Există descompuneri chimice care se fac fără consum de energie (de exemplu nitroglicerina).

SINTEZA

Operaţia de obţinere a unui compus chimic din elemente sau din compuşi mai simpli se numeşte *sinteză* (în limba greacă *sinthesis* = reuniune, compunere). Obţinerea unui compus din elemente se numeşte sinteză totală, pe cînd cea din compuşi mai simpli se numeşte sinteză parţială. În chimie, sinteza a fost folosită pentru lămurirea structurii substanţelor şi pentru prepararea de noi compuşi. Sinteza organică cît şi cea anorganică comportă mai multe etape, fiecare etapă constînd dintr-o serie de operaţii fizice : filtrare, distilare, cristalizare etc. şi o serie de procese chimice : oxidare, reducere, hidroliză, hidrogenare, halogenare, sulfonare, nitrare, diazotare, alchilare, esterificare etc.

Sulful trece prin ardere în dioxid de sulf; se poate spune că s-a preparat, s-a sintetizat dioxidul de sulf prin oxidarea sulfului. Prin hidroliza triclorurii de fosfor se sintetizează acidul ortofosforos. Dacă se apropie o sticlă destupată care conţine amoniac concentrat de o altă sticlă cu acid clorhidric concentrat se formează clorura de amoniu (ţipirig) sub forma unui fum alb.

Curentul electric poate declanşa unele sinteze. Dacă, de exemplu, se introduce într-un eudiometru un volum de oxigen şi două volume de hidrogen, gazele difuzează unul în celălalt fără a reacţiona. Dacă se aprinde amestecul gazos cu ajutorul unei scîntei electrice între doi electrozi se formează o picătură de apă, mercurul ridicîndu-se în tub (W a r l t i r e — 1781). În acest fel s-a sintetizat apa direct din elemente.

Procesul prin care două sau mai multe substanţe se unesc pentru a forma o substanţă nouă, cu proprietăţi deosebite de ale componentelor, se numeşte *combinare chimică*. Combinarea chimică este inversul descompunerii, sinteza este inversul analizei. Reacţiile fotochimice au un rol foarte important în anumite sinteze. Sinteza acidului clorhidric are loc sub influenţa luminii. Sinteza clorofiliană a hidraţilor de carbon sub acţiunea luminii este efectuată de plantele verzi şi are un rol foarte important în natură. Sinteza a contribuit într-un mod cu totul excepţional la dezvoltarea chimiei, a industriei chimice.

5

LEGILE COMBINAŢIILOR CHIMICE ŞI TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

Apariţia legilor chimiei este legată de începuturile chimiei moderne şi de lupta împotriva teoriei flogisticului. Lucrările din secolul al XVIII-lea au căpătat un conţinut cantitativ din ce în ce mai pronunţat. Cîntărirea substanţelor şi măsurarea volumelor lor au permis descoperirea legilor care stau la baza combinaţiilor chimice. Descoperirea legilor chimiei a transformat ipoteza atomică în teoria ştiinţifică atomo-moleculară, care a reprezentat apoi un puternic instrument de dezvoltare a chimiei. În cele ce urmează, se va arăta că teoria atomo-moleculară este o consecinţă a legilor chimiei.

Legea conservării masei. A. L. Lavoisier a formulat în anul 1775 legea conservării masei astfel: „În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci numai se transformă". Totodată el a verificat-o experimental. Exactitatea acestei legi a fost stabilită ulterior cu o eroare de o miime de miligram. Astăzi legea conservării masei se enunţă astfel: „În orice proces chimic suma maselor substanţelor reactante este egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din reacţie". M. V. Lomonosov a formulat încă din anul 1748 legea conservării masei şi a energiei, însă lucrările sale au fost cunoscute abia în anul 1904. J. R. Mayer a descoperit abia în anul 1842 legea conservării energiei.

Este necesar să se facă distincţie între masă şi greutate. *Greutatea* este o forţă ce depinde de poziţia la suprafaţa pămîntului în raport cu ecuatorul. *Masa* este o constantă independent de loc. Obişnuit, se măsoară greutatea unei substanţe şi cunoscîndu-se acceleraţia terestră se deduce masa. În cîntăririle cu balanţa analitică distincţia este de prisos întrucît atît corpurile cîntărite cît şi greutăţile sînt influenţate egal de acţiunea gravitaţiei.

Legea conservării masei a permis scrierea reacţiilor chimice în mod cantitativ sub formă de ecuaţii chimice. Ecuaţiile chimice sînt o consecinţă a legii conservării masei. În acest sens se poate scrie sinteza apei, a amoniacului, acidului clorhidric, astfel:

masa oxigenului + masa hidrogenului = masa apei

masa azotului + masa hidrogenului = masa amoniacului

masa clorului + masa hidrogenului = masa acidului clorhidric sau, folosind noţiunea de simbol, egalităţile de mai sus se pot scrie (ţinînd seama de noţiunea de moleculă, necunoscută pe vremea lui Lavoisier) :

$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O$$
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$
$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

În aparenţă, multe fenomene chimice se petrec fără conservarea masei; de exemplu, arderea cărbunelui, a petrolului, a lemnului etc. Executînd experienţe cu prinderea şi cîntărirea produselor de ardere se observă că legea conservării masei este respectată. Prin experienţe simple sau complicate s-a verificat legea conservării masei. H. H. Landolt (1908), introducînd în cele două braţe ale unui vas o soluţie de azotat de argint şi una de clorură de sodiu şi cîntărind vasul cu soluţiile neamestecate şi apoi cu ele amestecate, adică după realizarea reacţiei :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

a constatat că masa substanţelor nu a variat în timpul acestui proces•

R. von Eötvös (1909) a studiat reacţii de dizolvare şi precipitare folosind o balanţă de torsiune. Aceste experienţe au arătat că în sisteme cu masă de circa 1 000 g nu se poate pune în evidenţă nici o schimbare de masă (cu eroare de $10^{-6} - 10^{-7}$ %).

Legea conservării masei nu este o lege absolută. Fizica modernă arată că masa însăşi nu este o constantă, ci variază cu viteza corpurilor conform relaţiei :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

unde m_0 este masa de repaus, m — masa la viteza v şi c — viteza luminii în vid.

Relaţia arată că variaţia masei trebuie luată în considerare numai atunci cînd viteza corpului devine comparabilă ca mărime cu viteza luminii.

Reacţiile chimice sînt însoţite adesea de degajare de căldură. Conform teoriei relativităţii restrînse, energia este asociată cu masa. Dacă ΔE este energia degajată, deficitul de masă Δm care îi corespunde, este dat de relaţia lui Einstein :

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

În reacţia nucleară :

$${}^7_3Li + {}^1_1H \rightarrow 2\,{}^4_2He + E \; (E = 17{,}3 \text{ MeV})$$

are loc o micşorare a masei totale :

$$7{,}01600 + 1{,}00782 - (2.4{,}00260) = 0{,}01862 \text{ g}$$

Aceasta este o variaţie de masă destul de mare (18,62 mg).

În acest caz, pentru ca legea conservării masei să fie valabilă se poate spune că suma maselor reactanților este egală cu suma maselor produșilor la care se adaugă deficitul de masă ce corespunde energiei degajate, calculat cu relația lui Einstein.

În schimb, în reacția de ardere a carbonului se dezvoltă o cantitate de căldură :

$$C + O_2 = CO_2 \quad \Delta H = -94\,000 \text{ cal/mol}$$

Un electron-volt corespunde la 23 060 cal/mol. Înseamnă că la arderea carbonului se degajă 4,1 eV/atom.

Deoarece 1 eV$=1{,}7 \cdot 10^{-33}$g, pentru un atom-g de carbon și 4,1 eV rezultă :

$$6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-33} \cdot 4{,}1 \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ g.}$$

Această valoare este neglijabilă în raport cu posibilitățile noastre de cîntărire care dau valori pînă la zecimala a șasea. Deci, legea conservării masei este perfect valabilă în stadiul actual de sensibilitate a balanțelor analitice pentru reacțiile chimice obișnuite.

Legea proporțiilor definite. La începutul secolului al XIX-lea a avut loc o polemică între Joseph-Louis Proust și Claude Louis Berthollet, asupra modului de combinare a elementelor. Proust era adeptul combinării elementelor în proporții definite de greutate, iar Berthollet susținea că elementele se pot combina în proporții variabile. Deci Proust susținea constanța compoziției, iar Berthollet variabilitatea compoziției. Discuția (1799—1806) s-a sfîrșit prin victoria lui Proust.

Proust a enunțat legea proporțiilor definite astfel: „Raportul maselor substanțelor care se combină este constant". În reacția de formare a sulfurii de fier FeS, de exemplu, 28 g fier se combină cu 16 g sulf pentru a rezulta 44 g sulfură de fier. O cantitate mai mare de fier sau sulf față de proporția de mai sus nu se combină. Se pot deci combina, în general, 16 ng sulf cu 28 ng fier spre a rezulta 44 ng sulfură de fier. Deci, fierul se combină cu sulful numai în proporțiile de greutate 16 : 28 = 4 : 7. Această constatare este generalizată prin afirmația lui Proust. Deci, compoziția unei substanțe chimice nu depinde de metoda de preparare.

Exemplificarea de mai sus nu este perfect riguroasă, întrucît sulfura de fier este un compus nestoechiometric, ceea ce nu afectează valabilitatea legii.

În analiza sulfatului de plumb $PbSO_4$ din diferite minereuri se constată, de asemenea, o variație a raportului Pb : SO_4 în raport cu proveniența minereului. Diferența se datorește faptului că există plumb ce provine din minereurile de toriu, din cele de uraniu, plumb ordinar etc. Plumbul este îmbogățit în unul din izotopii săi și deci raportul de mai sus este variabil.

Astăzi se cunosc un număr mare de cazuri în care se verifică ambele ipoteze. Sistemele cu compoziție variabilă (aliaje, cristale mixte etc.) se numesc „compuși bertholidici" sau „daltonici" (deoarece și J. Dalton

a adus contribuții la legea proporțiilor definite, iar compușii cu compoziție constantă se numesc „proustidici".

Un număr mare de analize arată că hidrogenul intră în compoziția substanțelor în cantitatea cea mai mică față de elementul cu care se combină. În apă, raportul între masa hidrogenului și a oxigenului este de 1 g hidrogen la 8 g oxigen, în amoniac 3 g hidrogen la 14 g azot, în acid clorhidric 1 g hidrogen la 35,5 g clor. Cantitatea, în grame, dintr-un element care se combină cu 1 g hidrogen se numește echivalent chimic. În cazul în care elementul nu se combină cu hidrogenul , echivalentul se află indirect, ținîndu-se seama de compușii săi cu oxigenul. Faptul că un g hidrogen se combină cu 8 g oxigen permite să se afirme că, în cazul formării oxidului de fier, FeO, cînd se combină 28 g fier cu 8 g oxigen, 28 este chiar echivalentul fierului (în cifre rotunjite).

Aceste observații pornesc de la lucrările lui C. F. Wenzel (1740—1793) și I. B. Richter (1791) care și-au disputat întîietatea în stabilirea noțiunii de echivalent, consecință a legii proporțiilor. „Echivalentul este cantitatea în grame dintr-un element care se combină cu un g (mai exact 1,00789 g) hidrogen sau 8 g oxigen, sau poate înlocui aceste cantități în combinațiile lor". Noțiunea de echivalent permite să se scrie o relație între greutățile elementelor care reacționează și ale celor care se formează. Pentru apă, aceasta se scrie : H+O=HO. Aici numerele H=1 și O=8, echivalenții hidrogenului și oxigenului, care se pot deduce din analiza apei, sînt foarte importante, însă ele nu arată cîți atomi din fiecare specie reacționează și care este formula compusului rezultat. Formulele chimice trebuie să conțină simbolurile elementelor sau substanțelor compuse într-o formă care să reflecte exact structura acestora și corelația între masa atomilor și moleculelor.

În cazul unor combinații binare, valoarea echivalentului unui element se află ușor dacă se cunoaște compoziția lui în procente și valoarea unuia dintre echivalenți. Astfel, de exemplu, compoziția procentuală a apei este : 11,1% hidrogen și 88,9% oxigen. Se face apoi raționamentul : dacă la 11,1 g hidrogen corespund 88,9 g oxigen, atunci la 1 g hidrogen (echivalentul hidrogenului), cîte grame de oxigen (echivalentul oxigenului) corespund? Deci :

$$\frac{E_{oxigen}}{E_{hidrogen}} = \frac{88,9}{11,1} \quad \text{sau} \quad E_{oxigen} = \frac{1 \cdot 88,9}{11,1} = 8$$

Legea proporțiilor multiple. Unele elemente se combină cu diferite cantități dintr-un alt element formînd diferite combinații. Un exemplu clasic este furnizat de oxizii azotului. Aceeași cantitate de azot (14 g) se combină cu cantități variabile de oxigen spre a rezulta oxizii azotului.

Masa azotului : masa oxigenului =
- 14 : (1.8) (oxid de diazot) : N_2O
- 14 : (2.8) (oxid de azot) : N_2O_2
- 14 : (3.8) (trioxid de diazot) : N_2O_3
- 14 : (4.8) (tetraoxid de diazot) : N_2O_4
- 14 : (5.8) (pentaoxid de diazot) : N_2O_5

Cantitățile de oxigen sînt multiplii simpli ai unei cantități de oxigen (8 g).

Un exemplu analog este dat de oxizii sulfului.

$$\text{Masa sulfului : masa oxigenului} = \begin{cases} 32 : (1.8) \text{ (monoxid de sulf)} : SO \\ 32 : (2.8) \text{ (dioxid de sulf)} : SO_2 \\ 32 : (3.8) \text{ (trioxid de sulf)} : SO_3 \end{cases}$$

Aceste rezultate au fost generalizate de J. Dalton (1803), care a formulat legea proporțiilor multiple. Aceasta se enunță astăzi astfel: ,,Cînd aceeași cantitate, în grame, dintr-un element se combină cu cantități diferite, în grame, dintr-un al doilea element spre a rezulta diferite combinații, între cantitățile în grame din al doilea element există un raport de numere întregi și mici".

Legea proporțiilor multiple stă la baza faptului că un element posedă mai mulți echivalenți, după combinațiile din care acesta face parte. Astfel, sulful formează combinații cu oxigenul care se pot scrie SO_2 și SO_3. Echivalentul sulfului în aceste combinații este:

$$\frac{E_{sulf}}{E_{oxigen}} = \frac{50}{50} \quad \text{deci} \quad E_{sulf} = \frac{50 \cdot 8}{50} = 8 \text{ și}$$

$$\frac{E_{sulf}}{E_{oxigen}} = \frac{40}{60} \text{ deci } E_{sulf} = \frac{40 \cdot 8}{60} = 5{,}3$$

Echivalenții chimici servesc la determinarea masei atomice. Echivalenții reprezintă o altă formă a rezultatului unei analize elementare cantitative. Reacțiile chimice se bazează pe echivalenți. În reacțiile de substituție, un echivalent dintr-o substanță scoate din combinație exact un echivalent al altei substanțe. Cînd într-o soluție de sulfat de cupru se introduce o bară de fier pentru 28 g fier care trec în soluție, 31,8 g cupru se depun pe fier. Aceste cantități sînt tocmai echivalenții celor două metale.

Teoria atomică. O consecință importantă a legilor proporțiilor în greutate (legea constanței compoziției) este teoria atomică. Constatarea că elementele se combină în proporții de greutate constantă și necesitatea unei explicații teoretice a acesteia l-au făcut pe J. Dalton (1805) să reconsidere ideile filozofilor greci asupra discontinuității materiei. El a admis că cea mai mică parte dintr-o substanță, ce nu se mai poate diviza, este *atomul* (*atomos*=indivizibil). Cu ajutorul acestei noțiuni se poate teoretiza, de exemplu, legea proporțiilor definite. Astfel, se știe că la formarea sulfurii de fier FeS se combină totdeauna 28 g fier cu 16 g sulf. Se admite că procesul de combinare elementar constă în reacția unui atom de sulf cu un atom de fier, reacția repetîndu-se de n ori pînă la epuizarea cantităților de mai sus. Din aceasta decurg două concluzii: în primul rînd, că în 28 g fier există același număr n de atomi ca și în 16 g sulf și, în al doilea rînd, că masele atomice, relative ale atomilor de fier și sulf se găsesc în raportul de 28 : 16. Fierul formează însă cu sulful, în afară de sulfura FeS, și sulfurile Fe_2S_3 și FeS_2. Pentru aceste două sulfuri, 2×28 g

fier se combină cu 3×16 g sulf, respectiv 28 g fier se combină cu 2×16 g sulf. Teoria atomică afirmă în acest caz că procesul elementar trebuie să consiste în reacţia a doi atomi de fier cu trei atomi de sulf, respectiv un atom de fier cu doi atomi de sulf, repetat pînă la epuizarea cantităţilor de mai sus. Deci, între combinarea elementelor în proporţii de greutate definite şi multiple, pe de o parte, şi combinarea atomilor unu la unu şi unu la un multiplu al celuilalt există un paralelism evident. Elementele se combină discontinuu, fiindcă atomii se pot combina între ei numai ca unităţi, nu în mod fracţionar.

Masa atomică şi echivalenţii elementelor. Prin analiză se constată că hidrogenul intră în combinaţiile sale în cea mai mică proporţie de masă faţă de celelalte elemente. Deci, acesta ar fi cel mai uşor atom în raport cu ceilalţi. D a l t o n a publicat în anul 1808 primul tabel de mase atomice relative, luînd ca unitate masa hidrogenului. Masa atomică relativă a unui element în raport cu hidrogenul este egală cu echivalentul său. S-ar putea considera că determinînd echivalentul unui element în raport cu hidrogenul se determină masa atomică a elementului respectiv. Acest lucru este adevărat numai în ipoteza combinării 1 : 1.

Din legea proporţiilor multiple decurge că două elemente A şi B pot forma mai multe combinaţii, AB, AB_2, AB_3, A_2B_3, A_2B_4 etc. Elementul chimic posedă mai mulţi echivalenţi. Se pune, în acest caz, problema alegerii dintre aceşti echivalenţi pe cel care reprezintă masa atomică.

Astfel, în cazul apei, D a l t o n consideră că raportul de combinare este un atom de hidrogen la un atom de oxigen. În acest caz, masa atomică a oxigenului ar fi 8 şi apa, în notaţia simbolică a lui B e r z e l i u s, s-ar scrie HO. Dacă un atom de hidrogen s-ar combina cu doi atomi de oxigen, masa atomică relativă a oxigenului va fi 4, iar apa s-ar nota HO_2. În sfîrşit, dacă doi atomi de hidrogen s-ar combina cu un atom de oxigen, masa atomică relativă a oxigenului va fi 16 şi apa s-ar nota H_2O.

Cunoaşterea echivalentului nu este suficientă pentru determinarea masei atomice relative a oxigenului. Este necesar să se cunoască şi numărul atomilor din molecula apei. D a l t o n nu cunoştea, însă, noţiunea de moleculă. În cazul oxigenului, masa lui atomică este dublul echivalentului. În cazul acidului clorhidric, de exemplu, masa atomică relativă a clorului este tocmai echivalentul său (35,45). Deci masa atomică este egală cu unul dintre echivalenţii elementului sau cu un multiplu întreg şi mic al unuia dintre echivalenţi. Pentru a alege între echivalenţii unui element se recurge la metode fizice de determinare a maselor atomice.

Legea volumelor constante. Un nou imbold pentru dezvoltarea teoriei atomice l-au dat lucrările lui J o s e p h L o u i s G a y - L u s s a c, care a studiat raportul între volumele gazelor care intră şi care rezultă din reacţie. În anul 1808 a formulat legea volumelor constante: „La presiune constantă, între volumele a două gaze care se combină, cum şi între fiecare din volumele gazelor care se combină şi volumul combinaţiei gazoase rezultate, există un raport simplu de numere întregi şi mici". La descompunerea

apei în voltametrul lui Hoffmann (fig. 9), volumul de hidrogen este dublul volumului de oxigen măsurat în aceleași condiții de presiune și temperatură. În sinteza apei, din două volume de hidrogen și un volum de oxigen se formează două volume de apă (în stare de vapori) :

1 vol. oxigen + 2 vol. hidrogen = 2 vol. apă

În reacțiile de sinteză și de descompunere a amoniacului, a acidului clorhidric, a oxidului de azot etc. se constată următoarele relații între volumele reactanților și cele ale compușilor rezultați :

1 vol. azot + 3 vol. hidrogen = 2 vol. amoniac
1 vol. clor + 1 vol. hidrogen = 2 vol. acid clorhidric
1 vol. azot + 1 vol. oxigen = 2 vol. oxid de azot.

Se observă că există un paralelism perfect între legile ponderale și legea volumelor constante a lui Gay-Lussac.

Să admite că volume egale de gaze, în aceleași condiții de presiune și temperatură, conțin același număr de atomi, adică masele atomice ale elementelor se află în același raport ca și masele unor volume egale ale gazelor respective. Pe baza noțiunii de atom, relațiile de mai sus se scriu :

$$O + 2H = H_2O$$
$$N + 3H = NH_3$$
$$Cl + H = HCl$$
$$N + O = NO$$

În prima reacție ar trebui, cu ipoteza de mai sus, să se combine un volum de oxigen care conține n atomi simpli de oxigen cu două volume de hidrogen ce conțin 2 n atomi simpli de hidrogen și să rezulte un volum de atomi compuși de apă. Un raționament analog arată că trebuie să rezulte un volum de n atomi compuși de oxid de azot, de amoniac etc. Limitîndu-ne la noțiunea de atom ar trebui să se admită că dintr-un volum de atomi simpli de hidrogen și unul de atomi simpli de clor se formează un volum de atomi compuși de acid clorhidric; dar experiența demonstrează că se obțin două volume de acid clorhidric. Aceasta arată că noțiunea de atom este în discordanță cu faptele cînd ne referim la membrul al doilea din relațiile de mai sus. Înlăturarea acestei dificultăți se poate face pe baza teoriei lui Avogadro.

Teoria lui Avogadro. Amedeo Avogadro (1811) și André-Marie Ampère (1814) au enunțat independent unul de altul o ipoteză care s-a dovedit una dintre cele mai importante legi ale naturii. Avogadro, dorind să explice legea lui Gay-Lussac în termenii teoriei atomice, a formulat ipoteza că cea mai mică părticică de hidrogen, clor, oxigen și azot nu sînt atomii, ci *moleculele*. Pentru aceste gaze se admite că moleculele sînt diatomice. Deci, acestea trebuie notate : H_2, Cl_2, N_2, O_2 etc. Folosind noțiunea de moleculă, reacțiile de mai sus se pot scrie :

$$n\ O_2\ (1\ \text{vol.}) + 2n\ H_2\ (2\ \text{vol.}) = 2n\ H_2O\ (2\ \text{vol.})$$

sau simplificînd cu n, rezultă pentru toate reacțiile menționate înainte :

$$O_2 + H_2 = 2\,H_2O \qquad N_2 + 3H_2 = 2\,NH_3$$
$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl \qquad N_2 + O_2 = 2\,NO$$

Coeficienţii din faţa simbolurilor reprezintă numărul de volume. Din ipoteza lui Avogadro decurge că volume egale de gaze în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură conţin acelaşi număr de molecule (legea lui Avogadro).

Ipoteza lui Avogadro a fost primită cu neîncredere. **Berzelius** (1811) elaborase teoria electrochimică asupra interacţiunii chimice, confom căreia procesul combinării constă într-o atracţie între atomi încărcaţi cu sarcini electrice diferite. Deoarece teoria lui Berzelius este valabilă pentru majoritatea compuşilor anorganici (singurii cunoscuţi mai bine în acea perioadă), era greu de admis existenţa moleculelor formate din acelaşi fel de atomi, întrucît aici nu se poate distinge un rest pozitiv şi un rest negativ. Abia cînd teoria lui Berzelius a fost înlăturată prin dezvoltarea chimiei organice (1840) şi a teoriei unitare, s-au creat condiţiile reluării ipotezei lui Avogadro. Ea fusese însă complet părăsită. Ipoteza lui Avogadro a fost recunoscută abia în jurul anului 1858 prin lucrările lui **Stanislao Cannizzaro**. Astăzi ea este considerată o lege.

Legea lui Avagadro ar fi satisfăcută şi dacă moleculele elementelor în stare gazoasă ar fi formate din 4,8 ... şi, în general, un număr par de atomi. Întrucît volume egale ale unor combinaţii gazoase ale hidrogenului, de exemplu, nu conţin o greutate mai mică de hidrogen decît jumătate din volumul egal de hidrogen, ipoteza aceasta este improbabilă şi, dimpotrivă, este probabil ca molecula să fie diatomică. (tabelul 4).

Tabelul 4. **Demonstrarea diatomicităţii hidrogenului**

Combinaţia	Formula conform legii lui Avogadro	Volumul	Greutatea unui volum al combinaţiei g	Hidrogen conţinut în 1 vol. de combinaţie g
Hidrogen	H_2	1	1	1
Acid fluorhidric	HF	1	10,49	0,5
Apă	H_2O	1	9,00	1
Amoniac	NH_3	1	8,50	1,5
Metan	CH_4	1	8	2

Dacă molecula de hidrogen ar fi formată din 4 atomi ar trebui să existe o combinaţie a acestuia care să conţină într-un volum oarecare un sfert din greutatea unui volum egal de hidrogen. Măsurătorile se fac în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. Astăzi diatomicitatea acestor molecule este stabilită printr-o serie de metode fizico-chimice.

Determinarea maselor moleculare pe baza legii lui Avogadro. Cea mai importantă consecinţă a legii lui Avogadro constă în faptul că permite determinarea cantitativă a masei moleculare a gazelor şi, indirect, a masei tomice relative. Din legea lui Avogadro rezultă că raportul maselor a două volume egale de gaze este egal cu raportul maselor moleculare ale

celor două gaze. Dacă se notează cu G şi G' masele celor două volume de gaze diferite, cu M şi M' masa unei singure molecule din fiecare gaz şi cu n numărul lor, rezultă:

$$G = nM \text{ şi } G' = n\,M'$$

de unde

$$\frac{G}{G'} = \frac{M}{M'}$$

sau, cunoscînd faptul că $G = V\rho$ şi $G' = V\rho'$ (unde ρ şi ρ' sînt densităţile absolute) se obţine:

$$\frac{G}{G'} = \frac{\rho}{\rho'} \quad \text{sau} \quad \frac{M}{M'} = \frac{\rho}{\rho'}$$

Dacă se ia în mod arbitrar o valoare constantă pentru masa atomică a unui gaz (de exemplu valoarea 1 pentru masa atomică a hidrogenului, cel mai uşor gaz), ştiind din legea lui Avogadro că el are o moleculă diatomică, deci masa moleculară 2, se obţine:

$$\frac{M}{2} = \frac{\rho}{\rho'} \quad \text{sau} \quad M = 2\,\frac{\rho}{\rho'}$$

Cînd densitatea ρ' a hidrogenului se măsoară în raport cu aerul, are valoarea 0,06949, adică cu densitatea relativă d a celuilalt gaz se obţine:

$$M = \frac{2d}{0{,}06949} \quad \text{de unde} \quad M = 28{,}9\,d$$

Deci masa moleculară a unei substanţe gazoase se află înmulţind 28,9 cu densitatea acesteia în raport cu aerul. Aici numărul 28,9 are semnificaţia unei mase moleculare medii a aerului.

Cu ajutorul legii lui Avogadro s-a stabilit că unele elemente sînt diatomice: H_2, Cl_2, N_2, O_2, Br_2, I_2 etc.

Pe baza aceleiaşi legi se poate determina masa lor moleculară în raport cu hidrogenul în modul arătat mai sus. Masa atomică va fi în acest caz masa moleculară împărţită la 2. Astfel, pentru oxigen, care are masa moleculară 32, masa atomică va fi 16. Pe de altă parte, oxigenul formează cu hidrogenul apă, în care are echivalentul 8. Deci, masa atomică a oxigenului este dublul echivalentului său din apă, deci 16.

Metoda se aplică şi la stabilirea masei atomice a elementelor care nu se pot transforma în stare gazoasă sau care în stare gazoasă nu au molecule diatomice, dar formează combinaţii gazoase sau care pot fi transformate în stare gazoasă fără descompunere. Pentru aceasta se determină masa moleculară a unui număr mare de combinaţii gazoase ale

elementului şi apoi cantitatea în grame din element conţinută într-un mol al fiecărei combinaţii. Cantitatea cea mai mică din element (în g) conţinută într-un mol al uneia din combinaţiile analizate sau cel mai mic multiplu al echivalentului care apare într-un mol al uneia din combinaţiile sale, este numeric egală cu masa atomică. Se indică în acest sens două exemple pentru sulf (tabelul 5) şi oxigen (tabelul 6). Există incertitudinea

Tabelul 5. **Determinarea masei atomice a sulfului**

Combinaţii ale sulfului	Echivalentul	Masa moleculară	Cantitatea de element pe mol, g	Formula	Masa atomică a sulfului
Hidrogen sulfurat	16	34	32	H_2S	
Dioxid de sulf	8	64	32	SO_2	32
Trioxid de sulf	5,33	80	32	SO_3	

că s-ar putea descoperi o substanţă care ar conţine elementul respectiv într-o proporţie şi mai mică. Aceasta se înlătură determinînd masa atomică şi prin alte metode.

Tabelul 6. **Determinarea masei atomice a oxigenului**

Combinaţii ale oxigenului	Echivalentul	Masa moleculară	Cantitatea de element pe mol. g	Formula	Masa atomică a oxigenului
Apă	8	18	16	H_2O	
Apă oxigenată	16	34	32	H_2O_2	16
Dioxid de sulf	16	64	32	SO_2	

Mase atomice şi mase moleculare. J. Dalton a fost primul care şi-a propus să determine masele atomice relative, deoarece masa atomică a atomilor nu poate fi determinată prin cîntărire directă fiind foarte mică. Dalton a propus ca masele relative să se determine în raport cu hidrogenul, egal cu 1, iar Berzelius, în raport cu oxigenul, egal cu 100 unităţi de masă. S-a adoptat prima propunere. Numărul care arată de cîte ori este mai greu atomul unui element decît atomul de hidrogen, luat ca unitate, s-a numit *masă atomică* a elementului dat. *Masă moleculară* se numeşte numărul care arată de cîte ori molecula unei substanţe este mai grea decît atomul de hidrogen, considerat ca unitate. Dacă atomul de hidrogen se consideră că are greutatea 1, atunci un atom de oxigen este de 15,872 ori mai greu decît atomul de hidrogen.

Datorită faptului că oxigenul se combină uşor cu celelalte elemente, iar hidrogenul dă combinaţii în număr redus, s-a convenit ca masele atomice să se raporteze la masa atomică a oxigenului. Din motive practice,

se consideră, deci, masa oxigenului exact 16, iar unitatea la care se raportează masele atomice este 1/16 din masa atomică a oxigenului. Această convenție s-a adoptat în anul 1865 (J e a n S e r v a i s S t a s).

Hidrogenul raportat la această unitate are masa atomică 1,008. În acest caz: „Masa atomică a unui element este un număr care arată de cîte ori este mai greu atomul elementului considerat decît a 16-a parte din masa unui atom de oxigen''. Masa moleculară a unei substanțe este numărul care arată de cîte ori o moleculă din acea substanță este mai grea decît a 16-a parte din masa unui atom de oxigen. Aceasta este masa atomică și masa moleculară chimică raportată la masa oxigenului obișnuit O = 16,000 (scara chimică — J. S. Stas).

Cînd s-a descoperit, cu ajutorul spectrografului de masă, că oxigenul este format din trei specii de atomi (izotopi) cu masele 16, 17 și 18 s-a convenit ca masa elementelor să se raporteze la izotopul oxigenului cu masa 16. Aceasta este scara fizică (F. W. A s t o n). În scara fizică oxigenul obișnuit (amestecul de izotopi) are masa atomică $M = 16{,}0044$. Scara chimică nu este avantajoasă și pentru că proporția izotopilor oxigenului variază.

Noua scară trebuie aleasă față de un element cu un singur izotop stabil, independent de proveniența lui, încît masele atomice ale tuturor izotopilor să fie apropiate de numerele de masă (numărul întreg cel mai apropiat de masa atomică), elementul să se preteze la determinări spectrografice de masă precise, să dea multe combinații chimice, să nu afecteze mult masele atomice acceptate în practica chimică etc. S-a adoptat în anul 1961 o scară unificată în care drept unitate de masă atomică s-a luat 1/12 din masa izotopului de ^{12}C.

A t o m-g r a m. M o l e c u l ă-g r a m. V o l u m m o l a r. Se numește *atom-gram* cantitatea, în grame, dintr-un element, numeric egală cu masa atomică, iar *moleculă-gram* sau *mol* cantitatea, în grame, dintr-o substanță numeric egală cu masa moleculară a acesteia.

Din legea lui Avogadro se știe că volume egale de gaze diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. Volumul pe care îl ocupă un mol dintr-un gaz oarecare la 0°C și 760 mm Hg se numește *volum molar* (molecular) și are aceeași valoare pentru toate gazele ideale, după cum rezultă din legea lui Avogadro. Se știe din experiență că masa unui litru de hidrogen la 0°C și 760 mm Hg este 0,08987 g. Masa unui mol de hidrogen este 2,0156 g; deci pentru a determina volumul pe care îl ocupă un mol de hidrogen în aceste condiții de presiune și temperatură se împarte masa unui mol la masa unui litru de hidrogen: 2,0156 : 0,08987 = 22,428 l.

Un calcul analog duce pentru oxigen la valoarea 22,395 l; pentru azot, la 22,404 l etc. Volumul molar al gazelor are, prin urmare, valoarea medie 22,41 l în condiții normale și este independent de natura gazului. În această formă, legea lui Avogadro constituie o metodă simplă pentru determinarea masei moleculare a substanțelor în stare gazoasă. Masa

moleculară este numeric egală cu masa unui volum de 22,41 l din gazul respectiv la 0°C și 760 mm Hg. În cazul oxigenului, un volum de 22,415 l în condiții normale, cîntărește 32 g.

Numărul lui Avogadro. Numărul de molecule dintr-un mol de gaz (22,41 l) în condiții normale (0°C și 760 mm Hg) este o constantă universală foarte importantă, numită *numărul lui Avogadro* și notată cu **N**. Aceasta are valoarea $6{,}02252 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$. Numărul lui Avogadro, adică numărul de molecule conținute într-un mol de substanță, sau numărul de atomi conținuți într-un atom-gram de substanță nu variază cînd gazul se lichefiază sau se solidifică.

Numărul lui Avogadro a fost determinat prin diferite metode: 1) teoria cinetică a gazelor; 2) viteza de sedimentare a particulelor coloidale; 3) legile radiației corpului negru; 4) raportul între sarcina elementară și numărul lui Faraday; 5) difuziunea luminii în atmosferă; 6) anumite linii spectrale; 7) diferite fenomene radioactive; 8) distanțele dintre atomii unui cristal măsurate cu ajutorul difracției razelor X; 9) tensiunea superficială a unei soluții de săpun; 10) difracție de raze X pe rețele Rowland (A. H. Compton — 1922) (tabelul 7).

Tabelul 7. **Determinarea numărului lui Avogadro**

Metoda	Autorul metodei	Valoarea lui **N**
Teoria cinetică		$6{,}2 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	J. Perrin	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	T. Svedberg	$6{,}20 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	R. A. Millikan	$6{,}1 \cdot 10^{23}$
Sarcina particulelor α de radiu	E. Rutherford	$6{,}00 \cdot 10^{23}$
Sarcina electronului	R. A. Millikan	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Legile radiației	M. Planck	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Sarcina particulelor α de poloniu	M. Curie	$6{,}50 \cdot 10^{23}$
Difracția razelor X	A. H. Compton	$6{,}05 \cdot 10^{23}$

Masa atomică și moleculară absolută. Cunoscînd masa moleculară a unei substanțe și numărul lui Avogadro **N** se poate calcula masa absolută a atomilor sau a moleculelor. Se împarte masa unui mol, dată numeric de masa moleculară relativă, la numărul lui Avogadro:

$$m = \frac{M}{\mathbf{N}}$$

Pentru molecula de hidrogen :

$$m_{H_2} = \frac{2{,}016}{6{,}022 \cdot 10^{23}} = 3{,}34 \cdot 10^{-24}\ g.$$

Pentru un atom de hidrogen, valoarea masei sale este $m_H = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g. Valoarea aceasta este foarte mică și incomodă pentru calcule obișnuite în chimie. De aceea se folosesc mase atomice și moleculare relative, și nu absolute. Considerînd molecula de hidrogen sferică se poate calcula valoarea aproximativă a razei sale, ținînd seama de relația între masă, volum și densitate. Astfel, diametrul moleculei de hidrogen este egal cu $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (1,4 Å).

Realitatea atomilor și moleculelor. Teoria atomo-moleculară este de necontestat astăzi, totuși, ea a fost acceptată numai treptat. Se aduc aici cîteva dovezi simple în privința naturii corpusculare a materiei, dovezile moderne vor fi date în alte capitole.

Fascicule de molecule. Într-un tub de sticlă închis *1* (fig. 10) se introduce în partea inferioară *2* o substanță solidă sau lichidă la temperatura ambiantă. Se face vid, se închide tubul în punctul *3* și se încălzește substanța cu o rezistență exterioară, *4*. Substanța se evaporă și fantele *5* delimitează un fascicul din moleculele care se depun pe ecranul *6* răcit la exterior cu aer lichid turnat în adîncitura *7*. Pata care se formează pe ecran are o formă ce depinde de forma fantelor, ceea ce înseamnă că fascicului de molecule se propagă în linie dreaptă. Dacă materia n-ar fi de natură corpusculară, ci continuă, acest rezultat ar fi foarte greu de interpretat.

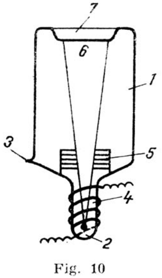


Fig. 10

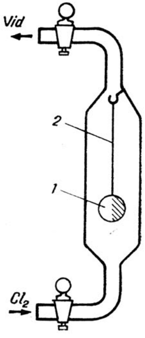


Fig. 11

Ciocnirile moleculelor. Presiunea gazelor este dată de ciocnirile moleculelor cu pereţii vasului. Cînd ciocnirile dintre molecule sînt perfect elastice, variaţia impulsului este $[mv - (-mv)] = 2\,mv$. Dacă ciocnirea este neelastică, molecula nu se mai poate reflecta şi aderă la perete. Impulsul este mv. Se demonstrează aceasta suspendînd într-un tub din care s-a evacuat aerul un disc foarte uşor de cupru *1* (fig. 11) de un fir *2* de mătase. O jumătate din disc se acoperă cu parafină. Dacă în balon se introduce clor gazos, jumătatea neacoperită cu parafină suferă un impuls dublu faţă de cealaltă acoperită. Plăcuţa de cupru va intra în rotaţie, ceea ce dovedeşte existenţa moleculelor care au anumite viteze.

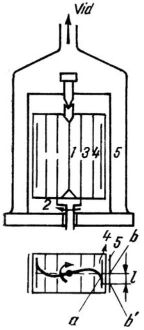


Fig. 12

Determinarea vitezei moleculelor (O. Stern — 1920). Deşi viteza moleculelor stă la baza teoriei cinetice şi deci a naturii discontinue a materiei, ea nu a fost măsurată direct decît tîrziu. Dispozitivul folosit în acest scop este format dintr-un fir de platină argintat *1* (fig. 12) ce se poate încălzi electric la circa 1 200 °C, fixat pe cadrul *2* ce se poate roti cu circa 2 000 rot/min. Sistemul de fante *3* delimitează un fascicul îngust de atomi de argint degajat de firul încălzit. Întregul dispozitiv este introdus într-o cameră în care se face vid. Dacă aparatul nu este în rotaţie, fasciculul de atomi de argint loveşte ecranul *4* în a, ce corespunde pe peretele imobil *5* punctului b. Cînd aparatul se roteşte, în momentul în care atomul ajunge în faţa ecranului *4*, din cauza rotirii punctului de pe ecran nu mai corespunde cu punctul b de pe peretele fix, ci se găseşte în faţa altui punct b'. Cunoscînd raza r a cilindrului şi viteza unghiulară, se poate măsura viteza atomului de argint măsurînd distanţa $bb' = l$. Timpul τ în care atomul de argint parcurge traiectoria sa este:

$$\tau = \frac{r}{v}$$

iar

$$l = r\,\omega\,\tau$$

de unde:

$$v = \frac{r^2\,\omega}{l}$$

cu ω — viteza unghiulară.

Într-o experienţă dată, O. Stern a obţinut la temperatura de 1 200°C valoarea $v = 5{,}6 \cdot 10^4$ cm·s^{-1}, în timp ce cu formula dată de teoria cinetică

$$v = (3\,RT/M)^{1/2} = (3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 1\,473/108)^{1/2} = 5{,}86 \cdot 10^4 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Aceste valori, pe lîngă concordanţa lor, mai dovedesc şi monoatomicitatea moleculelor de argint, întrucît, dacă în locul masei atomice a argintului $M = 108$ s-ar lua valori duble, triple, concordanţa nu s-ar mai menţine.

Agitaţia moleculară termică şi gravitaţia. Jean Perrin a demonstrat experimental existenţa atomilor şi a moleculelor cu ajutorul unei emulsii apoase de particule mici şi sferice de mastic, care se pot număra la microscop. Particulele se mişcă dezordonat datorită ciocnirilor pe care le suferă din partea moleculelor lichidului. Agitaţia aceasta (mişcarea browniană) împiedică depunerea lor. Totuşi, cît timp o particulă se mişcă liber, ea cade liber sub acţiunea gravitaţiei.

Există o analogie între repartiţia, în raport cu înălţimea, a particulelor suspendate într-un lichid şi cea a moleculelor unui gaz. Înseamnă că moleculele unui gaz sau particulele mici de mastic într-un lichid se repartizează în funcţie de înălţime conform legii după care variază densitatea sau presiunea aerului cu altitudinea (Halley şi Laplace — 1788).

Pentru a deduce legea barometrică a lui Laplace se presupune că o moleculă-gram de gaz cu masa M este adusă de la presiunea p_1 la p_0, valori ce se măsoară la o diferenţă de înălţime h. Lucrul mecanic de comprimare dL la temperatura constantă T va fi :

$$\mathrm{d}L = V\,\mathrm{d}p \text{ şi } L = \int_{p_1}^{p_0} V\,\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_0} \frac{RT}{p}\,\mathrm{d}p = RT\int_{p_1}^{p_0} \frac{\mathrm{d}p}{p} = RT \ln \frac{p_0}{p_1}$$

unde V este volumul molar la temperatura T. Lucrul mecanic trebuie să fie compensat de scăderea energiei potenţiale ca urmare a schimbării altitudinii (Mgh, unde g este acceleraţia terestră) pentru ca atmosfera să fie în echilibru.

$$RT \ln \frac{p_0}{p_1} = Mgh, \text{ adică}$$

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mgh}{RT}$$

Pentru repartiţia numărului de particule coloidale în funcţie de înălţime, se ţine seama de faptul că masa unui mol de particule coloidale M_c este egală cu masa unei molecule m înmulţită cu numărul lui Avogadro, adică :

$$M_c = m\mathbf{N}$$

Ţinînd seama că presiunea este proporţională cu numărul particulelor se poate înlocui în expresia de mai sus $\ln \frac{p_0}{p_1}$ cu $\ln \frac{n_0}{n_1}$.

În acest fel se obţine :

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{m\mathbf{N}gh}{RT}$$

Numărînd particulele de mastic cu ajutorul unui microscop la două înălţimi ce diferă prin distanţa h, se obţin valorile n_0 şi n_1 cu care Perrin a calculat pentru numărul lui Avogadro valoarea $\mathbf{N} = 6{,}5 \cdot 10^{23}$. Concordanţa acestuia cu cel calculat prin alte metode este o dovadă a structurii granulare a materiei.

Numărarea atomilor de heliu. O altă dovadă directă asupra existenţei atomilor s-a obţinut numărînd atomii de heliu care se formează din particulele emanate de o substanţă radioactivă într-un volum dat.

Difracţia razelor X. Difracţia razelor X prin cristale, se explică uşor admiţînd o structură discontinuă a cristalelor, adică faptul că în nodurile reţelei se găsesc atomi, molecule sau ioni.

Difuziunea lumină. Culoarea albastră a cerului sau a apei la adîncimi mari se datoreşte difuziunii luminii pe particule foarte mici, adică împrăştierii ei incoerente (J. Tyndall — 1867). Această difuziune este selectivă, în sensul că lumina difuzată de moleculele de apă sau de moleculele gazelor din straturile superioare ale atmosferei este bogată în radiaţii albastre şi violete. Lord Reileigh (1871) a elaborat teoria fenomenului. Difuziunea selectivă se datoreşte moleculelor (difuziune moleculară). Experienţa a putut fi reprodusă în laborator de J. Cabannes (1912—1914).

Din aceste date s-a calculat numărul lui Avogadro $\mathbf{N} = (6{,}50 \pm 0{,}65)10^{23}$, ceea ce confirmă teoria care prevede că fenomenul se datoreşte difuziunii moleculelor de gaze.

6

STAREA GAZOASĂ

GAZE IDEALE

Gradul de organizare a particulelor constituente ale diferitelor substanţe scade de la corpurile solide cristaline la cele lichide, sticloase sau amorfe, fiind cu totul inexistent la substanţele în stare gazoasă. În acelaşi sens scad forţele de interacţiune dintre particule. La substanţele solide, aceste forţe sînt puternice, aşa cum rezultă de exemplu din punctele de fierbere şi de topire mari, pe cînd la gaze aceste constante fizice sînt mici, ceea ce reflectă interacţiuni foarte slabe.

În stările condensate, lichidă şi solidă, atomii şi moleculele sînt aproape în contact, astfel încît proprietăţi ca : densitate, expansiune termică, sînt de acelaşi ordin de mărime, constantele fizice ale solidelor şi lichidelor sînt mult deosebite de ale gazelor. Densitatea, de exemplu, depinde de gradul de împachetare al atomilor sau al moleculelor. De obicei, densitatea solidelor este mai mare, deşi comparabilă cu a lichidelor. Pentru bismut, dimpotrivă, la 271°C densitatea solidului este 9,67, iar a lichidului 10,00, ceea ce arată că atomii săi sînt împachetaţi mai compact în lichid decît în solid.

Un solid nu poate fi încălzit peste punctul de topire (supraîncălzit) fără să se topească, pe cînd un lichid poate fi supraîncălzit, adică încălzit peste punctul de fierbere fără a se evapora, sau subrăci, adică răcit sub punctul de solidificare, fără a se solidifica.

În stare gazoasă, materia este cel mai puţin densă, particulele constituente, atomii sau moleculele se găsesc la distanţe mari, astfel încît interacţiunile lor sînt foarte slabe. Datorită acestor interacţiuni foarte slabe, moleculele sau atomii gazelor tind să ocupe tot spaţiul care le stă la dispoziţie, adică au cea mai mare expansibilitate în raport cu a altor stări de agregare. La temperatura şi presiunea obişnuită mişcarea atomilor sau moleculelor gazelor este foarte rapidă. De exemplu, drumul liber mijlociu dintre două ciocniri consecutive (v. p. 111) ale moleculelor oxigenului la 0°C şi 760 mm Hg este $6,25 \cdot 10^{-6}$ cm, în comparaţie cu diametrul moleculei $3,66 \cdot 10^{-8}$ cm. Pentru acest motiv, teoria cinetică a gazelor con-

sideră moleculele fără dimensiuni, ca puncte. Volumul propriu al moleculelor este foarte mic în raport cu volumul vasului pe care îl ocupă.

Gazele au fost studiate cel mai bine din punct de vedere teoretic. Legile gazelor sînt simple şi prezintă un caracter de generalitate mai pronunţat decît legile celorlalte stări de agregare. Pentru acest motiv, starea gazoasă se studiază în primul rînd.

Starea de gaz perfect. Gazele se numesc *perfecte* sau *ideale* cînd moleculele lor pot fi considerate punctiforme şi nu se exercită interacţiuni între ele. Starea de gaz perfect se aplică şi gazelor reale, atunci cînd acestea se găsesc la o presiune joasă şi la o temperatură înaltă. În aceste condiţii, legile gazelor perfecte se verifică şi la gazele reale. Cînd legile gazelor perfecte nu se mai aplică, trebuie să se ţină seama de energia de interacţiune. Se spune despre aceste gaze că sînt reale sau imperfecte.

Legile gazelor perfecte au fost descoperite pe cale empirică şi apoi explicate prin teoria cinetică a gazelor. Studiul gazelor perfecte permite stabilirea unei noi metode de determinare a maselor moleculare.

Legea Boyle-Mariotte. R. Boyle (1662) şi E. Mariotte (1676) au ajuns independent unul de celălalt la legea următoare: „La o temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea sau, cu alte cuvinte, la o temperatură constantă produsul între presiune şi volum este constant".

$$p_0 v_0 = p_1 v_1 = \ldots \text{ const, sau } pv = \text{const.} \tag{1}$$

unde p_0 este presiunea corespunzătoare volumului v_0 şi p_1 presiunea corespunzătoare volumului v_1 al aceleiaşi mase de gaz, la aceeaşi temperatură. Aplicabilitatea legii compresibilităţii izoterme este un criteriu al existenţei gazelor ideale. Reprezentarea grafică a acestei legi în coordonatele v şi p este o hiperbolă echilaterală.

Legea J. L. Gay-Lussac (1802). Această lege se enunţă în felul următor: „Volumul unei anumite cantităţi de gaz, la presiune constantă, creşte cînd temperatura creşte cu 1°C cu 1/273,16 din volumul pe care îl avea gazul la 0°C". Notînd cu v_0 volumul unei anumite mase de gaz la 0°C şi cu v_t volumul aceleiaşi mase de gaz la temperatura t, se poate scrie:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \text{ unde } \alpha = \frac{1}{273{,}16} \tag{2}$$

Expresia aceasta mai poartă numele de *legea dilatării izobare* (*izos*=egal), *baros*=greutate). O lege analogă se enunţă astfel: „Presiunea unei anumite cantităţi de gaz, la volum constant, creşte cînd temperatura creşte cu 1°C cu 1/273,16 din presiunea aceleiaşi mase de gaz la 0°C". Notînd cu p_0 presiunea la 0°C şi cu p_t presiunea la temperatura t, se poate scrie:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t)$$

unde:

$$\alpha = \frac{1}{273{,}16} \tag{3}$$

Relaţia aceasta se mai numeşte *legea dilatării izocore* (*izos*=egal, *coros*=volum). Coeficientul de dilataţie cubică are valoarea 1/273,16 (H e n z e, O t t o — 1930, W. H. K e e s o m — 1934) sau 0,0036609.

Legea lui Dalton. J. D a l t o n a formulat o lege referitoare la amestecurile de gaze (1801). Conform acestei legi, fiecare gaz component al unui amestec de gaze perfecte exercită aceeaşi presiune pe care ar exercita-o dacă ar fi singur în volumul respectiv al amestecului. Această presiune se numeşte *presiune parţială. Presiunea totală* a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale :

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots .$$

Se poate scrie o relaţie analogă pentru volumele parţiale ale amestecului de gaze :

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

Legea aditivităţii volumelor parţiale a fost verificată de E. H. A m a g a t (1880 — 1898), A. L e d u c (1896 — 1898), G. B a r t l e t t (1928) etc. Relaţiile de mai sus sînt valabile cu condiţia ca gazele respective să formeze un amestec fizic, deci să nu reacţioneze chimic. Pe însumarea volumelor se bazează analiza gazelor.

Temperatura absolută. Lord W. T. K e l v i n (1849) a remarcat că relaţia (2) se poate scrie sub forma :

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 \left(1 + \frac{t}{273,16}\right) = v_0 \frac{273,16 + t}{273,16} = \frac{v_0 T}{T_0}$$

$$\text{sau} : \frac{v_t}{v_0} = \frac{T_t}{T_0} \quad \text{sau} \quad \frac{v_t}{T_t} = \frac{v_0}{T_0} \quad \text{deci} \quad \frac{v}{T} = \text{const.}$$

Pe baza expresiei : $T_t = 273,16 + t$ s-a introdus o altă scară a temperaturilor „scara absolută". Punctul zero al scării absolute este la $t = -273,16$. Temperatura absolută se notează T° abs. sau T°K(T grade Kelvin, în onoarea lui Kelvin).

Reprezentînd grafic relaţia (2), într-un sistem de coordonate volum-temperatură (fig. 13), se observă că pentru temperatura t=0, volumul este $v_t = v_0$, iar pentru temperatura t=273,16 volumul este $v_t = 2\ v_0$. Unind cele două puncte printr-o dreaptă şi extrapolînd spre temperaturi joase, se trage concluzia că la —273,16°C volumul gazului trebuie să devină zero, iar la 273,16 să se dubleze, pentru aceeaşi presiune.

Acelaşi raţionament se poate face dacă se reprezintă grafic relaţia (3). Zero absolut este deci punctul de întretăiere al dreptei cu axa absciselor şi are valoarea —273,16°C (sau 0°K). Noţiunea de temperatură absolută ca şi scara în grade centigrade, are o semnificaţie fizică exactă. Punctul zero al scării în grade centigrade, adică 0°C, este punctul de îngheţare al apei în echilibru şi deci saturate cu aer la 1 atm. Punctul de îngheţare al apei pure este= 0,0023°C la presiunea de 1 atm.

Aceste două legi nu se aplică decît gazelor ideale sau unor gaze reale care se găsesc într-o stare apropiată de starea ideală concretizată prin presiune joasă şi temperatură mult mai înaltă decît punctul de fierbere al gazului. Valoarea medie a coeficientului de dilataţie cubică α măsurat la 0 şi 100°C (tabelul 8) şi valoarea volumului molar normal V_0 (tabelul 9) nu mai sînt nişte constante independente de presiune şi temperatură la gazele reale. Valoarea $\alpha = 0{,}0036609$ dată mai sus şi $V_0 = 22{,}415$ l se obţine din extrapolarea la presiunea 0 a unor valori măsurate la alte presiuni.

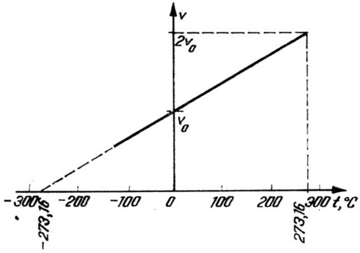


Fig. 13

Cu alte cuvinte nu există gaze ideale ci există o stare ideală a gazelor care se atinge în condiţiile unor temperaturi înalte şi presiuni joase, condiţii în care legile gazelor ideale de mai sus se aplică.

Tabelul 8. **Media coeficientului de dilataţie cubică α măsurat la 0 şi 100°C, pentru diferite presiuni**

Presiunea atm	Hidrogen	Azot
		$368 \cdot 10^{-5}$
1	$366 \cdot 10^{-5}$	$\approx 400 \cdot 10^{-5}$
50	$358 \cdot 10^{-5}$	$433 \cdot 10^{-5}$
200	$314 \cdot 10^{-5}$	$315 \cdot 10^{-5}$
500	$278 \cdot 10^{-5}$	$\approx 200 \cdot 10^{-5}$
1000	$218 \cdot 10^{-5}$	

Tabelul 9. **Volumul molar V_0 al unor gaze la presiunea de 1 atm**

Substanţa	Volumul molar, cm³
Hidrogen	22 429
Oxigen	22 394
Azot	22 405
Amoniac	22 077
Metan	22 440

Ecuaţia de stare a gazelor ideale. Legile enunţate anterior pot conduce la o relaţie unită între volumul, presiunea şi temperatura unui gaz. Pentru a trece o anumită cantitate de gaz de la valorile iniţiale ale variabilelor care intră în legile de mai sus p_0, v_0 şi T_0 (p_0=760 mm Hg şi T_0=0°C) la alte valori ale acestora, p, v, T, se presupune că în prima etapă se menţine presiunea gazului constantă p_0 şi că se variază temperatura de la T_0 la T. Volumul gazului va lua o valoare intermediară v_i dată de legea lui Gay-Lussac :

$$v_i = v_0 (1 + \alpha t) = \frac{v_0}{T_0} T \tag{4}$$

În a doua etapă se variază presiunea de la p_0 la p, menţinînd temperatura constantă T. În acest caz, volumul va deveni v, iar fenomenul va fi redat de legea Boyle-Mariotte :

$$pv = p_0 v_i \tag{5}$$

Prima etapă era o transformare izobară iar cea de a doua izotermă. Înlocuind în relaţia (5) volumul intermediar v_i cu valoarea lui din relaţia (4) se obţine :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \frac{p_0 v_0}{T_0} T \tag{6}$$

Deci, produsul dintre volumul şi presiunea unei cantităţi determinate dintr-un gaz oarecare la temperatura t°C este egal cu produsul dintre volumul şi presiunea acelui gaz la 0°C înmulţit cu binomul de dilataţie. Relaţia (6) se mai poate scrie :

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{pv}{T} \text{const. sau } pv = \text{const. } T \tag{7}$$

Presupunînd că gazul se răceşte la $-$ 273°C relaţia (6) devine :

$$pv = p_0 v_0 \left[1 + \frac{1}{273}(-273)\right] = p_0 v_0 0 = 0$$

De aici rezultă că cel puţin una dintre mărimile p şi v trebuie să fie zero la $-$273°C. Volumul neputînd fi nul, deoarece aceasta ar însemna să dispară materia, contrar legii conservării materiei, rezultă că presiunea poate fi zero, adică la $-$273°C substanţele nu emit vapori.

La temperaturi joase, substanţele se lichefiază sau se solidifică, deci nu poate fi vorba de aplicabilitatea legilor de mai sus. Întrucît pentru un mol de gaz, $p_0 v_0$ este o constantă şi T_0=273°C este de asemenea o constantă, se poate nota raportul $\frac{p_0 v_0}{273}$ cu o constantă globală R. În acest caz relaţia (6) devine :

$$pV = RT \tag{8}$$

Relația (8), numită *ecuația lui Clapeyron*, reprezintă ecuația de stare a gazelor ideale. Aceasta permite să se calculeze una dintre mărimile de stare p, V sau T cînd se cunosc celelalte două. Această relație este valabilă pentru un mol de gaz.

Starea gazului este cunoscută cînd se cunosc variabilele de stare. Cele trei variabile nu sînt independente. Constanta R este o constantă universală, independentă de natura gazului. Toate gazele care nu se supun acestei legi se numesc *gaze reale*. Aceasta este numai o lege limită de care gazele se apropie mai mult sau mai puțin. Ținînd seama de valoarea lui R definită mai sus și înlocuind pe V cu V_0, volumul molar la 0°C și 1 atm (22,414 l) se obține :

$$R = \frac{1 \cdot 22{,}414}{273{,}16} = 0{,}082057 \text{ l atm/mol} \cdot \text{grd}$$

Pentru n mol gaz ecuația de stare (8) ia forma :

$$pv = nRT \tag{9}$$

Dimensiunile acestei constante decurg din relațiile următoare :

$$R = \frac{[\text{presiune}]\,[\text{volum}]}{[\text{temperatură}]} = \frac{[\text{forță/suprafață}][\text{volum}]}{[\text{temperatură}]} =$$

$$= \frac{[\text{forță}][\text{volum}]}{[\text{temperatură}]\ [\text{suprafață}]} = \frac{[\text{forță}]\,[\text{lungime}]}{[\text{temperatură}]} = \frac{[\text{energie}]}{[\text{temperatură}]}$$

Deci R are dimensiunile unui lucru mecanic produs prin dilatarea unui mol de gaz ideal cînd temperatura acestuia crește cu un grad. Principalele unități de energie sînt : litrul-atmosferă, ergul și caloria. În sistemul absolut (C.G.S.), unitatea de energie este ergul. Presiunea de 1 atm. în unități CGS (deci presiunea unei coloane de mercur cu înălțimea de 760 mm Hg și suprafața secțiunii de 1 cm²) devine :

$$1 \text{ atm (fizică)} = 76{,}0 \cdot 980{,}66 \cdot 13{,}595 = 1{,}0132 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

unde 13,595 este densitatea mercurului, iar 980,66 este accelerația terestră la latitudinea de 45°. Cu această valoare și volumul molar în cm³ constanta R devine :

$$R = \frac{1{,}0132 . 10^6 . 22414{,}6}{273{,}16} = 8{,}3143 . 10^7 \text{ erg/grd. mol.} =$$

$$= 8{,}3143 \text{ joul abs./grd} \cdot \text{mol}$$

Se știe că 10^7 erg = 1 J, deci constanta $R = 8{,}3143$ J/mol·grd.

Ținînd seama de relația $1\ J_{intern} = 1{,}00020\ J_{abs.}$ se poate da mărimea lui R în unități internaționale.

În chimie se utilizează ca unitate a energiei caloria. O calorie este echivalentă cu $4{,}1843 \cdot 10^7$ erg = 4,1841 jouli absoluţi (J_{abs}) sau 4,1833 jouli internaţionali J_{intern}). Urmează pentru R valoarea :

$$R = \frac{8{,}3143 \cdot 10^7}{4{,}1841 \cdot 10^7} = 1{,}9872 \text{ cal/grd·mol}$$

Determinarea masei moleculare a gazelor şi a vaporilor. Presupunînd că se lucrează cu m grame de gaz, rezultă următoarea relaţie între M — masa moleculară a gazului, n-numărul de moli şi m :

$$n = \frac{m}{M} \tag{10}$$

La temperatura T şi presiunea p, cele m grame de gaz, adică cei n mol, ocupă volumul $nV = v$. Înlocuind în ecuaţia de stare a gazelor perfecte se obţine :

$$pv = nRT \quad \text{sau} \quad pv = \frac{m}{M} RT$$

de unde explicitînd în raport cu M se obţine :

$$M = \frac{RTm}{pv} \tag{11}$$

Ţinînd seama de definiţia densităţii [1]) ρ, relaţia (11) se scrie :

$$M = \frac{RT}{p} \rho \tag{12}$$

Cu această formulă se poate calcula imediat masa moleculară a unui gaz sau a unei substanţe solide sau lichide care se poate transforma în gaz fără descompunere. Este necesar să se cunoască mărimile p, v, T şi m pentru relaţia (11) şi p, ρ, T pentru relaţia (12). Se cunosc mai multe metode experimentale pentru determinarea maselor moleculare ale gazelor şi vaporilor.

Metoda H. V. Regnault (1847). Această metodă este indicată pentru determinarea masei moleculare a gazelor greu lichefiabile, ca : hidrogen, oxigen, azot, acid clorhidric, heliu, etc. (gaze permanente). Metoda constă în mai multe cîntăriri ale unui balon prevăzut cu două robinete. Se cîntăreşte balonul fără aer, apoi umplut cu gazul respectiv, la presiunea atmosferică şi la o temperatură cunoscută şi, în sfîrşit, umplut cu apă. Ultima cîntătire are drept scop determinarea volumului balonului, după citirea în tabele a densităţii apei la diferite temperaturi. Din datele obţinute

---

[1]) *Densitatea* este masa, în grame, a unităţii de volum (1 cm^3) a unui corp.

se determină masa gazului. Se cunoaşte în această experienţă p, v şi T în condiţiile în care se face măsurătoarea lui m.

Metoda J. B. Dumas (1827). Metoda se aplică la determinarea masei moleculare a unor lichide uşor volatile, cu puncte de fierbere nu prea înalte. În această metodă se foloseşte un balon cu gîtul îngust sub formă de tub capilar. Se cîntăreşte întîi balonul cu aer, apoi se încălzeşte slab într-o flacără şi se introduce în lichidul a cărui masă moleculară trebuie determinată. Lichidul pătrunde în balon, care apoi se introduce într-o baie cu temperatură cunoscută fără ca lichidul acestei băi să intre în capilară. Lichidul din balon fierbe, antrenează aerul, se vaporizează în întregime, astfel încît balonul se umple cu vapori ai lichidului de cercetat. Apoi se sudează capilara la flacără. După scoaterea din baie, balonul se răceşte, se usucă şi se cîntăreşte a doua oară. A treia măsurătoare constă din cîntărirea balonului umplut cu apă lichidă. Pentru exemplificare, se calculează masa moleculară a disulfurii de carbon. Cele trei măsurători dau valorile : 32,538 g ; 32,671 g, 136,4 g. Presiunea atmosferică este 760 mm Hg. Temperatura băii este 100°C. Diferenţa între prima şi a treia cîntărire indică volumul balonului, 0,104 l. Acest volum de aer la 18°C şi la presiune atmosferică corespunde la 0,125 g (densitatea aerului la diferite temperaturi este dată în tabele). Deci, balonul fără aer cîntăreşte 32,412 g şi disulfura de carbon ai cărei vapori umpleau tubul la temperatura băii şi presiune atmosferică cîntăreşte $m=0,259$ g. Se obţine pentru masa moleculară a disulfurii de carbon :

$$M = \frac{RTm}{pv} = \frac{0,08205 \cdot 373,16 \cdot 0,259}{1 \cdot 0,104} = 76,25$$

Valoarea concordă bine cu cea calculată, cunoscînd formula CS_2 şi masele atomice (76,14). În metoda Dumas se măsoară masa gazului, restul mărimilor decurgînd din condiţiile experienţei.

Metoda Victor Meyer (1878). Această metodă se recomandă la determinarea masei moleculare a unor substanţe lichide sau solide care pot fi transformate în stare de vapori fără a se descompune. Aparatul Victor Meyer (fig. 14) este format dintr-un tub de evaporare *1* introdus într-o baie de vapori 2. Tubul comunică prin braţul *5* cu o eprubetă gradată *3* umplută cu apă şi răsturnată pe baia de apă *4*. Un dispozitiv *6* permite răsturnarea fiolei *7* care conţine substanţa cîntărită, cu greutatea m, în tubul *1*. Substanţa se vaporizează dacă temperatura din baia *2* este suficient de mare şi deplasează un volum de aer care înlocuieşte apa din eprubeta *3* unde se citeşte volumul v al gazului respectiv în care s-a transformat substanţa cu masa m. Volumul de aer v citit în eprubeta *3* este volumul pe care l-ar avea vaporii la temperatura eprubetei *3* (temperatura camerei). Presiunea p este egală cu presiunea atmosferică, din care se scade presiunea coloanei de apă rămasă în eprubeta *3* şi presiunea vaporilor de apă la temperatura băii *4*. Deci se măsoară experimental v, celelalte mărimi fiind date de condiţiile experienţei.

Pentru cazul determinării masei moleculare a vaporilor de iod la 450°C, se dau, de exemplu, următoarele date : volumul de aer deplasat, de masa $m=0{,}405$ g, la 450°C şi măsurat la 15°C, este $v=38{,}5$ cm³ ,presiunea corectată este $p=730$ mm Hg= 0,96 atm. Deci :

$$M = \frac{RTm}{pv} = \frac{0{,}08205 \cdot 288{,}16 \cdot 0{,}405}{0{,}96 \cdot 38{,}5 \cdot 10^{-3}} = 259{,}08$$

Dublul masei atomice a iodului este 2.126,904=253,808, ceea ce înseamnă că molecula de iod este diatomică.

N e r n s t (1903) a construit un aparat pentru determinarea masei moleculare a substanţelor care se vaporizează la temperaturi foarte înalte, bazat tot pe deplasarea aerului. Alte metode (B o d e n s t e i n şi M e n z i e s) se bazează pe măsurarea experimentală a presiunii.

O altă metodă se bazează pe cunoaşterea densităţii gazului la 0°C şi la presiunea $p = 1$ atm. În acest caz se foloseşte formula (12) care devine :

$$M = \frac{RT\rho}{p} = \frac{22{,}414\ \rho}{1} = 22{,}414\ \rho$$

Constanta R se exprimă în l. atm. şi densitatea în g/l. Această formulă se bazează direct pe noţiunea de volum molar şi deci pe legea lui Avogadro.

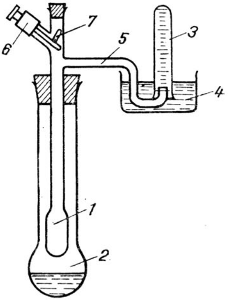


Fig. 14

Deşi relaţiile prezentate se aplică gazelor ideale, ele au fost aplicate la gazele reale, la lichide şi solide care se pot transforma în vapori fără descompunere. Valorile maselor moleculare determinate sînt suficient de exacte pentru necesităţi curente. Ele permit, în primul rînd, să se aleagă dintre multiplii echivalenţilor care se pot determina precis cu ajutorul analizei chimice, pe cel care corespunde masei atomice.

Cu metoda Victor Meyer se obţin la temperaturi de peste 450°C, pentru iod, „valori anormale'' (mai mici decît 253,6) ale masei moleculare care se datoresc disociaţiei termice a iodului. Analog, dacă se determină densitatea clorurii de amoniu la circa 300°C se găseşte valoarea 0,9. Folosind relaţia : $M=28{,}9\ d=0{,}9 \cdot 28{,}9=25{,}92$ (v. p. 77) se obţine masa moleculară 25,92, pe cînd cea care corespunde sumei maselor atomice din formula simplă NH_4Cl este 53,45. Admiţînd o disociere totală a clorurii de amoniu în amoniac şi acid clorhidric rezultă că media densităţilor acestor gaze este : $\frac{1{,}25+0{,}59}{2}=0{,}92$. Deci, ceea ce se determină cu ajutorul acestei densităţii este o masă moleculară medie, deoarece 25,92 este aproape jumătate din 53,4.

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR

Legile gazelor ideale au fost deduse pe cale empirică. În teoria cinetică a gazelor aceste legi se deduc prin calcul din considerații teoretice. Ea susține ipoteza atomo-moleculară. Teoria mai veche a gazelor a lui D. Bernoulli (1730) a fost reluată de J. J. Warterston (1845). K. A. Krönig și R. Clausius (1856—1857) au perfecționat-o, iar forma definitivă i-a fost dată de J. C. Maxwell (1860) și L. Boltzmann (1868).

Conform acestei teorii, un gaz se consideră format din molecule sferice perfect elastice. Structura lor internă se consideră omogenă. Ele se pot mișca în toate sensurile fără direcții preferențiale, cu o viteză care crește cu temperatura. Dacă ar exista o direcție preferențială gazul s-ar deplasa în mod vizibil și n-ar fi izotrop. Dacă pe o direcție ambele sensuri ar fi posibile, deplasarea nu ar mai avea loc, dar gazul ar rămîne anizotrop. Lucrul mecanic necesar comprimării gazului ar depinde de direcția în spațiu. Vitezele nu sînt egale ca mărime. Se spune că moleculele se mișcă în „dezordine ideală".

Pentru stabilirea legilor teoriei cinetice, R. Clausius consideră moleculele perfect sferice, perfect elastice și animate numai de mișcare de translație. Aceste ipoteze nu sînt perfect adevărate. Moleculele mai execută și mișcări de rotație, de oscilație sau vibrație pe direcția legăturii atomilor. Pentru simplificare, Clausius operează cu noțiunea de *viteză medie a moleculelor*.

În teoria cinetică completă a lui Boltzmann și Maxwell se recurge la calculul probabilităților, deoarece în realitate moleculele au diferite viteze, variind de la zero la infinit. La o anumită temperatură există însă o viteză, cea mai probabilă.

În cazul unui gaz perfect, numărul de molecule dintr-un volum oarecare este foarte mare, dar destul de mic pentru ca două molecule vecine să nu exercite acțiuni reciproce. În rezumat, gazul se consideră compus din puncte materiale, se consideră omogen, și destul de rarefiat. Moleculele se ciocnesc perfect elastic de perete, care la rîndul său este presupus perfect elastic. În cele ce urmează se vor demonstra legile gazelor prin teoria cinetică.

Calculul presiunii gazelor. Se admite că o moleculă cu o viteză oarecare c și masă m se ciocnește de un perete în direcție perpendiculară pe acesta. Impulsul ei este $P_1 = mc$, iar după reflexie $P_2 = -mc$. Deci, variația de impuls este:

$$P = P_1 - P_2 = 2\ mc.$$

Variația impulsului în raport cu timpul, se numește, prin definiție, *forță*:

$$\frac{\Delta P}{\Delta \tau} = F \tag{13}$$

Forţa F pe unitatea de suprafaţă S reprezintă presiunea gazului :

$$\frac{F}{S} = p \tag{14}$$

Deci pentru calculul presiunii trebuie să se cunoască numărul de molecule z care lovesc unitatea de suprafaţă în $\Delta\tau$ secunde.

Deci presiunea este definită de relaţia :

$$p = z\frac{\Delta P}{\Delta \tau} \tag{15}$$

din care trebuie calculat z. Din cele n molecule aflate într-un centimetru cub se consideră cele cu viteză c_i. Numărul lor este n_i, iar variaţia de impuls la ciocnirea normală cu peretele :

$$\Delta P_i = 2mc_i \tag{16}$$

iar sub un unghi θ :

$$\Delta P_i = 2mc_i \cos\theta \tag{17}$$

Pentru n molecule vor fi n vectori viteză pe care transformîndu-i în centrul unei sfere cu raza egală cu unitatea o vor intersecta în n puncte. Fiind perfect repartizate pe sferă din cauza dezordinii perfecte, densitatea lor este $\frac{n_i}{4\pi}$. Se calculează numărul de molecule cu viteză c_i care fac cu direcţia OA (normala pe perete), un unghi cuprins între θ şi $\theta + d\theta$ (fig. 15).

Rotind figura CBB' în jurul normalei OA se formează o zonă sferică cu raza $BC = \sin\theta$ şi înălţimea $BB' = d\theta$. Suprafaţa zonei este $ds = 2\pi \sin\theta d\theta$. Zona conţine deci :

$$\frac{n_i}{4\pi} ds = \frac{n_i}{4\pi} 2\pi \sin\theta\, d\theta = \frac{n_i}{2} \sin\theta d\theta$$

molecule cu viteza c_i în 1 cm^3, molecule ce fac cu normala un unghi cuprins între θ şi $\theta + d\theta$.

Se calculează apoi numărul de molecule de acest fel care ciocnesc peretele pe 1 cm^2 în $\Delta\tau$ secunde. Se construieşte în acest scop cilindrul oblic cu înclinaţia θ, cu lungimea $c_i . \Delta\tau$ şi secţiunea bazei 1 cm^2 (fig. 16).

Toate moleculele din acest cilindru lovesc peretele în timpul $\Delta\tau$. Volumul cilindrului este $v = c_i . \Delta\tau . \cos\theta$. Deci, numărul de molecule z

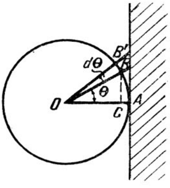


Fig. 15

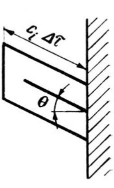


Fig. 16

care lovesc peretele pe 1 cm² în $\Delta\tau$ secunde se află înmulţind volumul cilindrului cu numărul de molecule din 1 cm³ ce îndeplinesc condiţiile de mai sus :

$$z = \frac{n_i}{2} c_i \Delta\tau \cos\theta \sin\theta \, d\theta \tag{18}$$

Se poate scrie aportul acestor molecule la presiune :

$$dp_i = z\frac{\Delta P_i}{\Delta\tau} = mn_ic_i^2 \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \tag{19}$$

Pentru a determina presiunea parţială p_i se însumează pentru toate unghiurile între 0 şi $\frac{\pi}{2}$;

$$p_i = \int_0^{\pi/2} n_ic_i^2m \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta = mc_i^2n_i\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \tag{20}$$

Deci p_i este aportul la presiune al tuturor moleculelor cu viteză c_i, oricare ar fi θ. Presiunea totală este :

$$p = \Sigma p_i = \Sigma \frac{n_i}{3} mc_i^2 \tag{21}$$

Moleculele vin spre perete sub toate unghiurile şi cu diferite viteze. Se lucrează cu viteza medie $\bar{c}$, dată de relaţia următoare, în care n_1 molecule au viteza c_1, n_2 molecule au viteza c_2 etc. :

$$\bar{c} = \frac{n_1c_1 + n_2c_2 + \ldots}{n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{\Sigma_in_ic_i}{\Sigma_in_i} \tag{22}$$

Viteza medie pătratică $\overline{c^2}$ este dată de relaţia :

$$\overline{c^2} = \frac{\Sigma_in_ic_i^2}{\Sigma_in_i} \tag{23}$$

de unde rezultă :

$$\overline{c^2}\,\Sigma_in_i = \Sigma_in_ic_i^2$$

şi fiindcă $\Sigma_i n_i = n$, rezultă presiunea totală :

$$p = \frac{n}{3} m\overline{c^2} \tag{24}$$

Dacă n este numărul de molecule dintr-un cm³ şi $\mathbf{N}$ numărul lui Avogadro, rezultă :

$$nV = \mathbf{N} \text{ deci } p = \frac{\mathbf{N}m\overline{c^2}}{3V} \text{ sau } pV = \frac{\mathbf{N}}{3} m\overline{c^2}$$

Dat fiind că în relația :

$$pV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} M\overline{c^2}\right) = \frac{M\overline{c^2}}{3} \tag{25}$$

masa moleculară M este o constantă și viteza medie pătratică a moleculelor fiind tot o constantă la aceeași temperatură, înseamnă că se poate scrie relația sub forma :

$$pV = \text{const.}$$

Aceasta este demonstrația cinetică a legii Boyle-Mariotte.

Cînd se ridică temperatura, viteza moleculelor se mărește și, o dată cu ea, și numărul ciocnirilor, deci și presiunea. Așa se explică în mod calitativ legea lui Gay-Lussac. Expresia $\frac{M\overline{c^2}}{2} = \overline{E}_{cin}$ este *energia cinetică medie de translație* a moleculelor dintr-un mol de gaz. Energia cinetică totală a moleculelor unui gaz ideal depinde, deci, numai de temperatură și este independentă de volumul și de masa moleculară, adică de natura gazului. Acest lucru a fost dovedit experimental de Gay-Lussac și apoi de Joule.

Se iau două baloane unite printr-un robinet, unul vidat și celălalt umplut cu gaz și se cufundă într-un calorimetru. La deschiderea robinetului gazul pătrunde în balonul gol pînă la egalarea presiunii, fără a se observa o schimbare a temperaturii în calorimetru. Experiența duce la aceleași rezultate cu orice gaz și cu baloane de orice volum.

Ținînd seama de ecuația de stare, se obține :

$$pV = \frac{\mathbf{N}}{3} m\overline{c^2} = RT$$

sau

$$\frac{m}{2}\overline{c^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{\mathbf{N}}T = \frac{3}{2}kT \tag{26}$$

unde k este constanta lui Boltzmann $k = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ erg/grd, sau $1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ J/°K. Pentru că $\mathbf{N}m = M$, rezultă :

$$\frac{M\overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}RT.$$

Energia cinetică medie a unei molecule este proporțională cu temperatura. *Conținutul în căldură* al unui gaz manoatomic este dat de suma energiilor cinetice, iar temperatura este dată de energia cinetică medie.

Viteza medie pătratică a moleculelor unui gaz la temperatură și presiune constantă este, după cum se vede din ecuația (26) cu atît mai mare

cu cît masa moleculară a gazului este mai mică. Ținînd seamă că media pătratică a lui c diferă de pătratul său mediu (v. p. 109) :

$$\frac{\bar{c}^2}{\overline{c^2}} = \frac{8}{3\pi}$$

se poate scrie :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8\overline{c^2}}{3\pi}}$$

Folosind relația (26) viteza medie devine :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} \cdot \frac{3kT}{m}} \text{ sau } \bar{c} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi M}} \tag{27}$$

De exemplu, pentru moleculele de oxigen ($M=32$) viteza medie la 0°C ($T=273$°K) va fi :

$$\bar{c}_{O_2} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 273}{32\,\pi}} = 42\,400 \text{ cm/s} = 424 \text{ m/s}.$$

Dacă se ține seamă că 1 cm³ de gaz în condiții normale conține n molecule, iar masa unei molecule este m, atunci masa tuturor moleculelor din 1 cm³, adică densitatea gazului ρ în condiții normale va fi :

$$\rho = mn$$

Înlocuind în relația (24) se obține :

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{c^2} \tag{28}$$

Cu această relație se poate determina viteza medie pătratică $\overline{c^2}$ a unei molecule din cele două valori macroscopice : presiunea și densitatea.

Demonstrația cinetică a legii lui Avogadro. Se consideră cîte 1 cm³ din două gaze perfecte, diferite, monoatomice și fără interacțiune chimică, despărțite printr-un perete mobil. Masele unei molecule din cele două gaze sînt m_1 și m_2, iar vitezele respective c_1 și c_2. Se presupune că gazele au aceeași presiune și temperatură. Se admite că nu se cunoaște n_1 și n_2, numărul de molecule din 1 cm³. Experiența demonstrează că în cazul în care se lasă să difuzeze un gaz în celălalt prin îndepărtarea peretelui intermediar nu variază nici presiunea nici temperatura. Din invariabilitatea temperaturii rezultă lipsa schimbului de energie între cele două gaze, deci egalitatea energiilor cinetice :

$$\frac{1}{2}m_1 c_1^2 = \frac{1}{2}m_2 c_2^2 \tag{29}$$

Din invariabilitatea presiunii de difuziune se deduce:

$$\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2 \tag{30}$$

Din cele două relaţii rezultă că volume egale de gaze diferite în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin acelaşi număr de molecule ($n_1 = n_2$), ceea ce reprezintă legea lui Avogadro-Ampère.

Principiul echipartiţiei energiei. Energia totală conţinutuă în materie se compune din: 1) energia conţinută în interiorul atomilor; 2) energia datorită mişcării atomilor în interiorul moleculelor; 3) energia datorită mişcării moleculelor întregi. Energia atomilor se manifestă în fenomenele nucleare şi spectrale. Energia conţinută în molecule se observă la disocierea sau la formarea acestora în procesele chimice respective.

Se analizează energia de mişcare a moleculelor, adică energia lor cinetică care reprezintă o fracţiune din energia internă a corpului.

Mişcarea moleculelor este de două feluri: de translaţie şi de rotaţie. Mişcarea atomilor în interiorul moleculelor se numeşte mişcare de vibraţie.

Pentru aplicarea teoremei, echipartiţiei, energiei trebuie precizată noţiunea de grad de libertate. Se numesc *grade de libertate* ale unui corp, numărul coordonatelor necesare pentru a-i fixa poziţia. Un punct are trei grade de libertate, adică cele trei coordonate într-un sistem rectangular. Un corp rigid este perfect determinat în spaţiu cînd sînt fixate trei puncte necoliniare, deci nouă coordonate. Acestea nu sînt însă toate independente. De exemplu se fixează centrul de greutate o' prin trei coordonate x_0', y_0', z_0' (fig. 17) punctul M prin unghiul θ pe care îl face dreapta $O'M$ cu verticala şi azimutul φ, iar punctul N prin unghiul ψ, pe care îl face cu planul orizontal. Deci, sînt necesare şase grade de libertate: trei de translaţie şi trei de rotaţie pentru a fixa poziţia unui corp rigid.

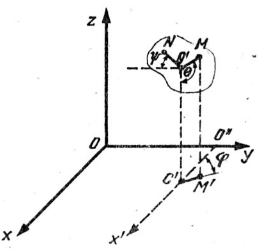


Fig. 17

Energia cinetică medie de translaţie a unei molecule se poate scrie:

$$\overline{E}_{cin} = \frac{1}{2} m\overline{c}^2 = \frac{3}{2}\frac{R}{\mathbf{N}} T = \frac{3}{2} kT \tag{31}$$

Pentru un mol de gaz, energia internă U este produsul dintre energia cinetică medie a unei molecule şi numărul lui Avogadro:

$$U = \overline{E}_{cin}\mathbf{N} = \frac{3}{2}\mathbf{N}kT = \frac{3}{2} RT \tag{32}$$

Moleculele fiind considerate sfere perfecte sau puncte materiale au numai trei grade de libertate. Deci, fiecare grad de libertate are un aport la energia cinetică medie a unei molecule egal cu :

$$\varepsilon_{cin} = \frac{\overline{E}_{cin}}{3} = \frac{1}{2}\, kT \tag{33}$$

unde ε_{cin} este energia cinetică a unui grad de libertate. Aceasta este teorema echipartiției energiei formulată de J. C. Maxwell.

Teorema se poate generaliza pentru orice fel de mișcare (de rotație, de vibrație). Energia cinetică medie a unui corp se poate descompune în energie cinetică medie de translație și de rotație :

$$\bar{E}_{cin} = \bar{E}_{transl} + \bar{E}_{rot} = \frac{1}{2}\, m\,(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + \frac{1}{2}\,(I_x\,\omega_x^2 + I_y\,\omega_y^2 + I_z\omega_z^2) \tag{34}$$

unde :

I_x, I_y, I_z sînt momentele de inerție în jurul axelor principale ;

ω_x, ω_y și ω_z — vitezele unghiulare ;

c_x, c_y, c_z — vitezele liniare respective.

Existența mișcării de translație și de rotație, concomitent, este importantă pentru că influențează valoarea căldurii molare. (v. p. 101), care în cazul general, poate fi scrisă ca o sumă de patru contribuții :

$$C_v = C_{transl} + C_{rot} + C_{vibr} + C_{electronică} \tag{35}$$

Cu ajutorul teoremei echipartiției se explică imediat, după cum se va vedea mai departe, valorile căldurii molare a corpurilor, care furnizează o altă metodă pentru verificarea monoatomicității, diatomicității sau poliatomicității moleculelor unui gaz.

Căldura specifică a gazelor. Se numește *căldură specifică* cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram dintr-o substanță cu un grad. Aceasta se notează cu simbolul c_p sau c_v (la presiune sau la volum constant) iar unitatea de măsură se numește calorie pe gram și grad (cu multiplul ei kilocaloria). *Caloria* este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu 1°C (de la 14,5 la 15,5°C sau de la 19,5 la 20,5°C).

Deoarece valorile caloriei între intervalele de temperaturi menționate diferă într-o oarecare măsură, s-a definit kilocaloria de 15°C ca fiind egală cu 4,1858 kJ (abs) (kilojouli).

În sistemul C.G.S. căldura specifică se măsoară $\frac{\text{ergi}}{\text{gram} \cdot \text{grad}}$ (erg/g·grd), iar în sistemul internațional în $\frac{\text{jouli}}{\text{kilogram} \cdot \text{grad}}$ (J/kg.grd) (1J = 0,2389 cal la 15°C).

Căldura specifică este o măsură a capacității calorice a substanței. *Capacitatea calorică* este raportul dintre cantitatea de căldură primită de corp și creșterea temperaturii. Unitatea de capacitate calorică se numește calorie pe grad. Căldura molară (notată C) este cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol dintr-o substanță cu un grad. Deci se poate scrie relația :

$$C = cM \tag{36}$$

Căldura specifică c se măsoară la presiune constantă c_p sau la volum constant c_v. Căldura molară a gazelor se poate calcula din premise pur mecanice ale teoriei cinetice a gazelor. Se folosesc căldurile molare, deoarece un mol de substanțe diferite conține același număr de molecule ale căror proprietăți se compară, pe cînd un gram de substanțe diferite conține un număr diferit de molecule.

Ecuația (32) dă energia cinetică medie de translație U_1 (adică energia internă) a unui mol de gaz la temperatura T :

$$U_1 = \frac{M\bar{c}_1^2}{2} = \frac{3}{2} RT \tag{37}$$

La temperatura $T + 1$ grad, energia cinetică medie de translație U_2 va fi :

$$U_2 = \frac{3}{2} R(T+1) \tag{38}$$

Deci căldura molară C va fi :

$$C = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\,1{,}98 = 2{,}97 \approx 3 \text{ cal/grd.}$$

Dacă se admite că energia internă nu se datorește decît energiei cinetice a mișcării de translație, se mai poate scrie :

$$U = \overline{E}_{cin}\,\mathbf{N} = \frac{3}{2}\mathbf{N}\,kT = \frac{3}{2}\,RT \tag{39}$$

Ținînd seama că C_v este prin definiție variația cu temperatura a energiei interne la volum constant, se obține alt mod de calculare al căldurii molare la volumul constant C_v :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v = \frac{3}{2}\,R \approx 3 \text{ cal/grd} \tag{40}$$

Rezultatele de mai sus sînt valabile pentru cazul în care moleculele gazului sînt sfere perfect elastice, deci cînd gazul este monoatomic și mole-

culele nu au mişcare de rotaţie. Gazele monoatomice ca : heliul, argonul, vaporii de mercur au călduri molare la volum constant : $C_v = 2{,}98$ cal/grd.

O moleculă monoatomică de dimensiuni mici are distanţele la axele de inerţie foarte mici, practic nule. Molecula nu are mişcare de rotaţie, şi, prin urmare, are numai trei grade de libertate. Conform teoremei echipartiţiei energiei se obţine pentru un mol :

$$C_v = 3\,\frac{1}{2}\,R \approx 3 \text{ cal/grd} \tag{41}$$

La gazele monoatomice C_v nu variază cu temperatura. Moleculele diatomice rigide au o formă alungită. Ar trebui să fie necesare şase grade de liberatate pentru a preciza poziţia moleculei. Se ia în considerare formula (34).

În acest caz, momentul de inerţie I_x este nul, deoarece distanţa la axa de inerţie este practic nulă. Înseamnă că rămîn numai cinci grade de libertate. Deci :

$$C_v = 5\left(\frac{1}{2}\right) R = 4{,}97 \approx 5 \text{ cal/grd} \tag{42}$$

sau

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{5}{2}\,R \approx 5 \text{ cal/grd} \tag{43}$$

Există o serie de gaze pentru care aceste valori se respectă (tabelul 10)

Tabelul 10. **Căldura molară a unor gaze, la 25 °C**

Snbstanţa	Simbolul	C_v cal/grd la 25°C
Hidrogen	H_2	4,91
Azot	N_2	4,97
Oxigen	O_2	5,03
Acid clorhidric	HCl	4,96

Există şi molecule triatomice (CO_2, N_2O,. . .etc.), care la temperaturi mici au $C_v \approx 5$ cal/grd. Raţionamentul făcut pentru moleculele diatomice rigide asupra numărului gradelor de libertate este valabil şi pentru moleculele poliatomice, cu condiţia ca toţi atomii din moleculă să fie situaţi pe o dreaptă.

La o moleculă diatomică nerigidă atomii oscilează în jurul centrului de greutate. Deci, pe lîngă cele cinci grade de libertate mai există unul, distanţa dintre cei doi atomi, deci în total şase grade de libertate. Dar spre deosebire de mişcarea de rotaţie şi de translaţie, la mişcarea de vibraţie

apare şi energia potenţială, deci şapte grade de libertate.
Pentru vibraţii armonice se arată că :

$$\overline{E}_{cin} = \overline{E}_{pot} \tag{44}$$

Deci energia internă a unui mol de molecule diatomice nerigide este :

$$U = \mathbf{N}\overline{E} = \mathbf{N}\overline{E}_{pot} + \mathbf{N}\overline{E}_{cin} = \frac{1}{2}\,RT + \frac{6}{2}\,RT = \frac{7}{2}RT \tag{45}$$

de unde :

$$C_v = \frac{7}{2}\,R \approx 7 \text{ cal/grd} \tag{46}$$

Acest lucru este valabil pentru gaze diatomice la temperaturi mai înalte (de exemplu Cl_2 pentru $T > 700°K$). Se afirmă că pe măsura creşterii temperaturii are loc trezirea gradelor de libertate, ceea ce înseamnă că ele aduc un aport la energia internă a moleculei.

Pentru moleculele triatomice, şi poliatomice teoria prevede $C_v = 6$. Din cauza mişcării de vibraţie, pentru unele molecule căldura molară la volum constant C_v este mult mai mare. De exemplu, pentru apă $C_v = 6$, iar pentru benzen $C_v = 23$.

Teoria clasică nu poate explica de ce căldura molară depinde de temperatură. Problema a fost lămurită cu ajutorul teoriei cuantice. În anul 1900, M. Planck a afirmat că un oscilator liniar nu poate absorbi sau emite energie în mod continuu, ci numai în porţiuni discrete, multipli ai unei cuante elementare de energie $nh\,\nu_0$, unde $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg.s, n — un număr întreg şi ν_0 — frecvenţa proprie a oscilatorului. El obţine, pentru energia medie a unui oscilator armonic $\overline{E}_{osc}$ cu frecvenţă proprie ν_0 relaţia :

$$\overline{E}_{osc} = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} \tag{47}$$

sau

$$\overline{E}_{osc} = \frac{k\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \tag{48}$$

unde

$$\theta = \frac{h}{k}\,\nu_0 \text{ sau } U_{osc} = \mathbf{N}\overline{E}_{osc} = \frac{R\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \tag{49}$$

și

$$C_{v,osc} = \left(\frac{\partial U_{osc}}{\partial T}\right)_v = R\frac{\theta\frac{\theta}{T^2}e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^2} = R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^2} \tag{50}$$

Această formulă, elaborată de A. Einstein (1907), prevede variația căldurii molare C_v cu temperatura. Domeniul critic de temperatură, unde aceasta începe să influențeze valoarea căldurii molare, depinde de frecvențele proprii și de configurația mecanică a moleculelor. Formula Plank-Einstein dă aspectul general al curbei $C - T/\theta$, dar nu reprezintă exact datele experimentale. Lucrările lui F. Born, Tirring, W. Nernst, F. A. Lindemann, P. Debye (1912) au adus prețioase contribuții în acest sens.

Formula de mai sus permite explicarea căldurii atomice a corpurilor solide. Într-un solid cristalin atomii oscilează în jurul poziției de echilibru. Fiecare oscilator are energie cinetică și potențială, iar energia internă este suma acestora. Energia medie a oscilatorului liniar este dată de formula lui Planck .Oscilatorii din rețeaua cristalină au trei axe de vibrație, deci trei grade de libertate. Energia internă U_{osc} a unui mol este deci :

$$U_{osc} = 3N\bar{E}_{osc} = 3N\frac{k\theta}{e^{\frac{\theta}{T}}-1} = 3R\frac{\theta}{e^{\frac{\theta}{T}}-1} \tag{51}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U_{osc}}{\partial T}\right)_v = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^2} \tag{52}$$

Cînd $T > \theta$ se obține dezvoltarea :

$$e^{\frac{\theta}{T}} = 1 + \frac{\theta}{T} + \frac{\theta^2}{2!\,T^2} + \dots \quad \text{(Mac-Laurin)} \tag{53}$$

$$\text{și} \quad (e^{\frac{\theta}{T}} - 1)^2 \approx \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \tag{54}$$

$$C_v = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2} = 3Re^{\frac{\theta}{T}} = 3R\left(1+\frac{\theta}{T}+\dots\right) \approx \tag{55}$$

$\approx 3\,R \approx 6$ cal/grd · mol.

Faptul că elementele în stare solidă au călduri atomice aproape egale a fost stabilit în mod empiric de P. L. Dulong și A. Th. Petit (1819).

Regula Dulong-Petit (v. p. 133) permite determinarea masei atomice a elementelor solide. Această regulă este valabilă mai ales la temperaturi înalte, deoarece numai atunci se trezesc gradele de libertate ale atomilor respectivi. Pentru carbon, la temperatura camerei $C_v = 1{,}44$, iar la temperaturi înalte se apropie de 6. Regula Dulong și Petit nu este o lege limită deoarece la unele elemente, cu creșterea temperaturii, se depășește valoarea 6 cal/grd. mol.

Căldura specifică a gazelor la presiune constantă. În momentul încălzirii unui gaz la presiune constantă, acesta se dilată. În procesul de dilatare se execută un lucru mecanic pentru a învinge presiunea atmosferică. Din această cauză, cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol dintr-o substanță la presiunea constantă C_p cu un grad este mai mare decît cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol la volum constant C_v cu excepția corpurilor solide la care diferența este foarte mică.

Se presupune că se ridică temperatura unui gaz cu $\mathrm{d}T$, menținînd volumul constant. Întrucît căldura molară la volum constant este C_v, cantitatea de căldură dată unui mol este $C_v\mathrm{d}T$. În cazul în care presiunea este constantă, înseamnă că $C_p\mathrm{d}T$ este mai mare decît $C_v\mathrm{d}T$ cu lucrul mecanic extern cheltuit pentru învingerea presiunii. Dacă variația de volum V este foarte mică $\mathrm{d}V$, acesta se scrie $p\,\mathrm{d}V$. Deci :

$$C_p\mathrm{d}T = C_v\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V \tag{56}$$

Însă $pV = RT$ deci $p\,\mathrm{d}V = R\,\mathrm{d}T$

de unde :

$$C_p\mathrm{d}T = C_v\mathrm{d}T + R\mathrm{d}T \tag{57}$$

De aici, prin simplificare rezultă :

$$C_p = C_v + R \text{ sau } C_p - C_v = R \tag{58}$$

Căldura molară a unui gaz perfect la presiune constantă este mai mare decît căldura molară a gazului respectiv la volum constant cu valoarea R (formula lui R. Mayer). Relația permite determinarea lui R, întrucît C_p și C_v se pot determina experimental ($R = 1{,}986$ cal/grd.mol).

O importanță mare prezintă raportul căldurilor molare. Acest raport este o dovadă directă fizică, în sensul existenței unor molecule monoatomice, diatomice sau poliatomice. Valorile acestui raport sînt :
pentru gazele monoatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666 \tag{59}$$

pentru gazele diatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1{,}40 \tag{60}$$

pentru gaze triatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{8}{6} = 1{,}33 \qquad (61)$$

Pentru gazele poliatomice, raportul tinde către 1.
Valorile date în tabelul 11 arată în ce măsură sînt verificate, aceste previderi. Raportul căldurilor molare confirmă ipoteza lui Avogadro asupra existenței moleculelor.

Tabelul 11. **Raportul căldurilor molare pentru diferite gaze**

Gazul	$\frac{C_p}{C_v}$	t, °C
Vapori de mercur	1,666	18
Heliu	1,66	0
Argon	1,663	15
Hidrogen	1,409	0
Oxigen	1,40	18
Dioxid de carbon	1,30	0
Apă	1,33	50
Etan	1,20	15
Eter	1,06	16

Raportul căldurilor molare se poate determina experimental prin diferite metode : Clement-Desormes (1819) și Kundt-Warburg (1876). În tubul lui Kundt se determină direct viteza sunetului c în gazul respectiv. Cunoscîndu-se relația :

$$c^2 = \gamma \frac{RT}{M} \qquad (62)$$

unde :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ se poate determina } \gamma. \qquad (63)$$

MECANICA STATISTICĂ

R. Clausius a explicat legile mecanicii clasice la particulele unui gaz, făcînd anumite ipoteze simplificatoare. În felul acesta a explicat legile gazelor din premise pur mecanice (clasice). S-a arătat că presiunea gazului pe pereți se datorește ciocnirilor moleculelor cu peretele. Ea este proporțională cu numărul de ciocniri, proporțional la rîndul său cu numărul

de molecule din unitatea de volum. Micşorînd volumul se măreşte numărul de molecule în unitatee de volum, prin urmare, presiunea. Deci, presiunea este invers proporţională cu volumul şi la temperatură constantă nu depinde de natura chimică a gazelor.

Cînd creşte temperatura gazului, creşte viteza moleculelor, creşte numărul de ciocniri şi deci şi presiunea. Aceasta este explicaţia calitativă a legilor Boyle-Mariotte şi Gay-Lussac pe baza mecanicii clasice. —

Există probleme care nu se pot rezolva pe baza teoriei cinetice a lui Clausius. Ţinînd seamă că gazele sînt sisteme cu un număr mare de particule, J. C. Maxwell şi L. Boltzmann au descris comportarea lor cu ajutorul teoriei probabilităţilor. Teoria probabilităţilor aplicată în mecanică poartă numele de *mecanică statistică*. Valorile obţinute pe aceste baze se numesc valori medii.

Calculul distribuţiei vitezelor. Maxwell a calculat probabilitatea P_c ca o moleculă aleasă la întîmplare să aibă viteze cuprinse între c şi $c + dc$. Evident, aceasta este proporţională cu intervalul dc. Dacă $n_c\, dc$ este numărul de molecule ce îndeplinesc această condiţie, unde n_c este numărul de molecule din unitatea de interval, atunci :

$$P_c = \frac{n_c}{n}\, dc \tag{64}$$

unde n este numărul total al moleculelor din ansamblu. Vectorul vitezei fiind compus din trei componente $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$, după cele trei axe carteziene x,y,z, probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între u şi $u + du$ este :

$$P_u = \left(\frac{n_u}{n}\right) du \tag{65}$$

Maxwell admite că $\frac{n_u}{n}$ este funcţie numai de viteza u.

Deci :

$$P_u = f(u)\, du \tag{66}$$

Funcţia $f(u)$ se numeşte *funcţie de distribuţie a vitezelor*. Pentru celelalte componente se pot scrie relaţii analoge.

Prin derivarea expresiei $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ se obţine :

$$u\, du + v\, dv + w\, dw = 0 \tag{67}$$

Probabilitatea ca o moleculă să aibă simultan componentele vitezelor cuprinse între u şi $u + du$, v şi $v + dv$ şi w şi $w + dw$ este :

$$P_{u,v,w} = P_u \cdot P_v \cdot P_w = f(u) \cdot f(v) \cdot f(w)\, du\, dv\, dw \tag{68}$$

Gazul fiind izotrop, probabilitatea $P_{u,v,w}$ nu depinde de orientarea sistemului de axe, deci :

$$\mathrm{d}P_{u,v,w} = \mathrm{d}[f(u)\,f(v)\,f(w)\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w] = 0 \tag{69}$$

Deoarece du, dv și dw nu sînt nule, rezultă :

$$\mathrm{d}[f(u)\,f(v)\,f(w)] = 0 \tag{70}$$

sau

$$f'(u)\,f(v)\,f(w)\,\mathrm{d}u + f(u)\,f'(v)\,f(w)\,\mathrm{d}v + f(u)\,f(v)\,f'(w)\,\mathrm{d}w = 0 \tag{71}$$

Se împarte cu $f(u)\,f(v)\,f(w)$ și se obține :

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,\mathrm{d}u + \frac{f'(v)}{f(v)}\,\mathrm{d}v + \frac{f'(w)}{f(w)}\,\mathrm{d}w = 0. \tag{72}$$

Înmulțind ecuația (67) cu un factor constant și nedeterminat λ și adunînd cu ecuația (72) rezultă :

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right]\mathrm{d}u + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right]\mathrm{d}v + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right]\mathrm{d}w = 0 \tag{73}$$

sau, deoarece ecuația (72) este valabilă pentru orice valori ale lui du, dv, dw se poate scrie :

$$\frac{f'(u)}{f(u)} = -\lambda u\,;\ \frac{f'(v)}{f(v)} = -\lambda v\,;\ \frac{f'(w)}{f(w)} = -\lambda w \tag{74}$$

și integrînd rezultă :

$$f(u) = A\,e^{-\left(\frac{\lambda}{2}\right)u^2}\ \text{etc.} \tag{75}$$

$$f(u) = A\,e^{-\left(\frac{\lambda}{2}\right)u^2} = A\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \tag{76}$$

unde s-a notat $\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha^2}$ (v. p. 109). Constanta A se determină din condiția de normare, care afirmă că probabilitatea ca viteza u să se afle cuprinsă în tot intervalul de la $-\infty$ la $+\infty$, este egală cu certitudinea. Aceasta se poate scrie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\,\mathrm{d}u = A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}u = 1 \tag{77}$$

Integrala avînd valoarea $\alpha\sqrt{\pi}$, se obține astfel, pentru probabilitatea compusă :

$$P_{u,v,w} = \frac{1}{\alpha^3\,\pi^{\frac{3}{2}}}\,e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w \tag{78}$$

din care eliminînd componentele se obține :

$$P_c = \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 \, dc = F(c) \, dc \tag{79}$$

$F(c)\,dc$ este probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între c și $c + dc$, oricare ar fi direcția. Curba ce reprezintă funcția $F(c)$ are aspectul din fig. 18. Pe abscisă se reprezintă viteza moleculelor și pe ordonată fracțiunea din numărul total al moleculelor care au viteza cuprinsă între c și $c + dc$. Majoritatea moleculelor au o viteză intermediară c_p, cea mai probabilă. Numărul moleculelor cu viteze foarte mari este mic, însă nu zero. Valoarea cea mai probabilă a vitezei se obține anulînd derivata funcției $F(c)$:

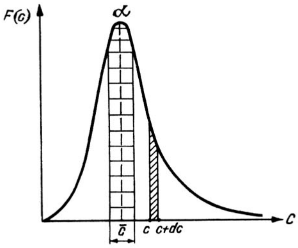


Fig. 18

$$\frac{d\,F(c)}{dc} = \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{1}{2}}} \left[2\,c e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} - 2\,\frac{c^3}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \right] = \frac{8\,c\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}}{\alpha^3 \pi^{1/2}} \left[1 - \frac{c^2}{\alpha^2} \right] = 0 \tag{80}$$

Deci :

$$1 - \frac{c^2}{\alpha^2} = 0, \; c_p = \alpha \tag{81}$$

Prin urmare α are semnificația celei mai probabile viteze.

Viteza medie și media pătratică. Înmulțind probabilitatea $P_c = F(c)\,dc$ ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între c și $c + dc$ cu n (numărul total de molecule) se obține numărul de molecule din ansamblu care au viteza cuprinsă între c și $c + dc$. Valoarea aceasta, $nF(c)\,d_c$, înmulțită cu c și integrată pentru toate valorile vitezei c furnizează suma vitezelor. Aceasta, împărțită la numărul total de viteze egal cu n, reprezintă viteza medie $\bar{c}$:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c n F(c) \, dc}{n} = \int_0^\infty c F(c) \, dc \tag{82}$$

Pentru media pătratelor vitezelor se obține în mod analog :

$$\bar{c}^2 = \frac{\int_0^\infty c^2 n \, F(c) \, dc}{n} = \int_0^\infty c^2 F(c) \, dc \tag{83}$$

Presupunînd o distribuţie maxwelliană pentru $F(c)$ şi integrînd se obţine :

$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ şi $\bar{c}^2 = \frac{3}{2}\alpha^2$. Cu aceste date se obţine relaţia :

$$\frac{\bar{c}^2}{\overline{c^2}} = \frac{8}{3\pi}$$

Legea lui R. Clausius. Numărul de molecule din 1 cm^3 cu viteza cuprinsă între c şi $c + dc$ este :

$$dn_c = \frac{n_1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{84}$$

unde n_1 este numărul total de molecule din 1 cm^3. Într-un cilindru cu lungimea egală cu viteza c şi cu baza 1 cm^2 există un număr de molecule cu viteza cuprinsă între c şi $c + dc$, egal cu :

$$c dn_c = \frac{n_1 c}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{85}$$

Toate aceste molecule vor lovi peretele într-o secundă. Variaţia cantităţii de mişcare va fi :

$$\frac{n_1 c}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} 2mce^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{86}$$

Integrînd pentru toate valorile vitezelor, se obţine presiunea totală a gazului pe 1 cm^2 :

$$p = \frac{2m\alpha^2 n_1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty \frac{c^2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{c}{\alpha}\right) = \frac{2m\alpha^2 n_1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} = \frac{n_1 m\alpha^2}{2} = \frac{2}{3} n_1 m \frac{\bar{c}^2}{2} \tag{87}$$

Dacă se notează cu **N** numărul de molecule din volumul molar V rezultă :

$$p = \frac{2}{3}\frac{\mathbf{N}}{V} m \frac{\overline{c^2}}{2} \text{ deci } pV = \frac{2}{3}\mathbf{N}m\frac{\overline{c^2}}{2} = \frac{2}{3}\cdot\frac{M\overline{c^2}}{2}$$

sau

$$\frac{M\overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}RT \tag{88}$$

Aceasta este ecuaţia lui R. Clausius. Deci mecanica statistică oferă o altă cale de a explica legile gazelor ideale.

Numărul de ciocniri între molecule. *Drumul liber mijlociu.* Se admite că o moleculă sferică de rază r se deplasează cu viteza medie $\bar{c}$. Ciocnirea are loc atunci cînd distanța între cele două centre este $2r = d$ (d = diametrul). Molecula acoperă în mișcarea sa, în timp de o secundă, un cilindru cu baza egală cu secțiunea sferei și lungimea egală cu $\bar{c}$. Volumul său este $V_{cil} = \pi\, d^2\, \bar{c}$. Dacă n_1 este numărul moleculelor pe 1 cm³, înseamnă că numărul de ciocniri pe secundă este $z = n_1 \pi d^2\, \bar{c}$. Prin ciocnire, molecula își schimbă impulsul și deci direcția. Traiectoria este frîntă de atîtea ori, cîte ciocniri există. Lungimea medie $\bar{l}$ dintre două ciocniri este raportul dintre drumul liber mijlociu pe secundă $\bar{c}$ și numărul de ciocniri z :

$$\bar{l} = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{\bar{c}}{n_1 \pi\, d^2\, \bar{c}} = \frac{1}{n_1 \pi\, d^2} \tag{89}$$

Această mărime se numește *drum liber mijlociu* sau *parcurs mediu*. Cum moleculele au o distribuție maxwelliană a vitezelor, se obține pentru $z = \sqrt{2} n_1 \pi d^2 \bar{c}$ și pentru $\bar{l} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\, n_1 \pi d^2}.$ De exemplu, la temperatura 0°C și sub presiune normală, o moleculă-gram ocupă 22 400 cm³ și conține $6{,}02 . 10^{23}$ molecule. Numărul de molecule pe 1 cm³ este $6{,}02 . 10^{23} : 22\,400 \approx$ $\approx 2{,}7\ .\ 10^{19}$. Diametrul d este de ordinul $2 . 10^{-8}$ cm, de unde valoarea lui $\bar{l}$ este :

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\, 2{,}7 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^{-16}}} \approx 2{,}1 . 10^{-5} \text{ cm}$$

La presiuni mai mici, drumul liber mijlociu este mai mare ; la presiunea de 0,1 mm Hg, el este de ordinul a 0,1 m.
Prin înlocuirea lui n_1, ținînd seamă de relațiile :

$$\frac{n\mathbf{N}}{v} = n_1 \ ; \ \frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$$

unde p este dat în atm, n este numărul de moli, $\mathbf{N}$ este numărul lui Avogadro n_1—numărul de molecule pe cm³ și R în cm³ atm, se obține :

$$n_1 = \frac{p\mathbf{N}}{RT} \text{ și deci :}$$

$$\bar{l} = \frac{RT}{\sqrt{2}\, \pi d^2\, p\mathbf{N}} \tag{90}$$

Relația (90) permite calcularea numărului lui Avogadro.

Viscozitatea gazelor și diametrul moleculelor. Scurgerea lichidelor vîscoase paralel cu o suprafață fixă se face în straturi paralele, cu viteze

diferite c. Forța care se exercită între două straturi a căror distanță este $\mathrm{d}z$ și ale căror viteze diferă cu $\mathrm{d}c$ este :

$$F = \eta \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \tag{91}$$

unde η este coeficientul de vîscozitate măsurat în poise (dyn/cm²).

Vitezele orizontale a două straturi aflate la distanța $z - \bar{l}$ și $z + \bar{l}$ ($\bar{l}$ — drumul liber mijlociu) sînt :

$$(z - \bar{l}) \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \text{ și } (z + \bar{l}) \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \tag{92}$$

Prin stratul median de cotă z, moleculele de masă m trec (difuzează în sus sau în jos), după prima ciocnire, deci cînd și-au transferat cantitatea lor de mișcare medie $m\bar{c}$. Se admite că moleculele se comportă analog și se deplasează în sensul axelor cu viteza medie $\bar{c}$. Deci pentru a traversa 1 cm² de secțiune orizontală dintr-un cub de 1 cm³ ce conține n_1 molecule în timpul $\mathrm{d}\tau$, o șesime (moleculele se mișcă spre șase fețe ale cubului) din debit va transfera cantitatea de mișcare :

$$\frac{1}{6} m n_1 \bar{c} (z - \bar{l}) \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \mathrm{d}\tau \text{ și} \tag{93}$$

$$\frac{1}{6} m n_1 \bar{c} (z + \bar{l}) \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \mathrm{d}\tau \tag{94}$$

Diferența $\mathrm{d}M$ între relațiile (93) și (94) va contribui la stabilirea forței care menține gradientul vitezelor : $F = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\tau}$. Rezultă :

$$F = \eta \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{3} m n_1 \bar{c}\bar{l} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} \tag{95}$$

de unde :

$$\eta = \frac{1}{3} m n_1 \bar{c}\,\bar{l} = \frac{1}{3} \rho\, \bar{c}\,\bar{l} \tag{96}$$

unde ρ este densitatea gazului. Cunoașterea vîscozității din considerații cinetice și măsurarea acesteia permite determinarea diametrului atomilor și moleculelor care este de circa 10^{-8} cm (tabelul 12).

Teoria cinetică a gazelor poate teoretiza nu numai vîscozitatea, ci şi conductibilitatea, difuziunea şi alte proprietăţi ale gazelor.

Tabelul 12. **Diametrul unor molecule**

Substanţa	Simbolul	Diametrul moleculelor, Å, prin metoda:		
		Viscozitate	Conductibilitate	Difuziune.
Hidrogen	H_2	2,74	2,72	2,72
Heliu	He	2,18	2,20	—
Azot	N_2	3,75	3,78	3,84
Oxigen	O_2	3,61	3,62	3,64
Dioxid de carbon	CO_2	4,60	4,82	4,38

Distribuţia energiilor. Mecanica statistică permite calculul numărului de molecule dintr-un gaz care la echilibru, au o anumită energie.

Se consideră un gaz perfect constînd din n molecu'e cu energia totală, constantă, E_{tot}. La echilibru, n_1 molecule au energia ε_1, n_2 molecule, energia ε_2, etc. Sînt valabile următoarele relaţii evidente :

$$\Sigma_i n_i = n\, ;\ \Sigma_i n_i \varepsilon_i = E_{tot}\, ;\ \mathrm{d}n = 0\, ;\ \mathrm{d}E_{tot} = 0 \tag{97}$$

Probabilitatea de distribuţie P se poate considera proporţională cu numărul de aranjamente posibile ale moleculelor. Se consideră gazul aranjat în casete : n_1 casete de energie ε_1, n_2 casete de energie ε_2, ..., n_i casete de energie ε_i. Din teoria combinatorie se obţine :

$$P = \frac{n\,!}{n_1\,!\ n_2\,! ..\ n_i\,!} \cdot \text{const} \tag{98}$$

sau $\ln P = \ln n\,! - \Sigma n_i\,! + \text{const.}$ (99)

Folosind formula lui Stirling :

$$\ln n\,! = n \ln n - n \tag{100}$$

rezultă pentru formula (99) :

$$\ln P = n \ln n - \Sigma_i n_i \ln n_i + \text{const} \tag{103}$$

Un sistem compus din moleculele unui gaz perfect în echilibru, prezintă cel mai dezordonat aranjament al moleculelor. Într-un astfel de gaz dezordinea este perfectă. Probabilitatea de distribuţie care caracterizează dezordinea din sistem este maximă.

Condiţia de echilibru, adică probabilitatea maximă ($\mathrm{d}P = 0$) se înlocuieşte cu :

$$d(\ln P) = 0 \tag{104}$$

sau

$$\Sigma_i d(n_i \ln n_i) = 0 \tag{105}$$

care devine :

$$\Sigma_i(\mathrm{d}n_i \ln n_i + n_i \frac{1}{n_i} \mathrm{d}n_i) = 0 \tag{106}$$

$$\Sigma_i(1 + \ln n_i)\, \mathrm{d}n_i = 0 \tag{107}$$

Condiţiile iniţiale dau :

$$\Sigma_i \mathrm{d}n_i = 0 \tag{108}$$

şi

$$\Sigma_i \varepsilon_i \ \mathrm{d}n_i = 0 \tag{109}$$

Înmulţind ecuaţia (108) cu a şi (109) cu b şi adunînd cu ecuaţia (107) rezultată :

$$\Sigma_i(a + b\varepsilon_i + 1 + \ln n_i)\ \mathrm{d}n_i = 0 \tag{110}$$

de unde :

$$\Sigma_i\ (a' + b\,\varepsilon_i + \ln n_i)\ \mathrm{d}n_i = 0 \tag{111}$$

Deci :

$$a' + b\,\varepsilon_i + \ln n_i = 0 \tag{112}$$

sau

$$n_i = \mathrm{e}^{-a'} \cdot \mathrm{e}^{-b\varepsilon_i} = A\ e^{-b\varepsilon_i} \tag{113}$$

Valoarea lui b se află folosind relaţia (113) spre a obţine expresii pentru diferite mărimi termodinamice ca energia, presiunea unui gaz ideal şi comparînd acestea cu rezultatele obţinute pe alte căi. Rezultă că b este egal cu $\frac{1}{kT}$ pentru o moleculă şi cu $\frac{1}{RT}$ pentru o moleculă-gram, iar ε_i devine energia E a unei molecule-gram.

Raportul dintre numărul de molecule n_i care au energia ε_i şi numărul de molecule n_0 care au energia ε_0, este :

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}} = \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} = \mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

Considerînd n_0 numărul de molecule în starea energetică cea mai joasă, ε_0 se poate considera zero, ε_i devine energia peste nivelul minim şi expresia de mai sus se scrie :

$$n_i = n_0\, \mathrm{e}^{-\varepsilon_i\ kT} \tag{114}$$

J. C. Maxwell şi L. Boltzmann au dedus relaţia (113) în statistica clasică admiţînd că moleculele nu interacţionează şi pot fi dis-

tinse unele de altele. În statistica cuantică particulele nu pot fi deosebite unele de altele şi nu pot lua toate valorile posibile ale energiei, ca mai sus.

Statistica cuantică implică o lege de distribuţie diferită a energiilor (E. Bose — 1924, A. Einstein — 1925; E. Fermi — 1926, P. A. M. Dirac — 1927). Cînd masele particulelor sînt mari şi temperatura este înaltă, statistica clasică este valabilă şi formulele sînt aplicabile. În cazul fotonilor, electronilor, moleculelor aflate la temperaturi joase intervin alte legi de distribuţie a energiei.

GAZE REALE

Abateri de la legile gazelor ideale. H. V. Regnault (1847—1862) şi E. H. Amagat (1880—1893) au constatat că la temperatură constantă produsul pv nu este constant, ci variază cu presiunea (tabelului 13). Raportul :

$$\frac{pv}{p_0v_0} = \mathrm{f}(t) \qquad (115)$$

ar trebui să rămînă constant cînd variază presiunea la aceeaşi temperatură

Tabelul 13. **Raportul** $\frac{pv}{p_0v_0}$ **pentru diferite presiuni**

P, atm	H_2 (0°C)	N_2 (0 °C)	CO_2 (100°C)
1	1,0000	1,0000	1,3663
50	1,0360	0,9950	1,2065
100	1,0690	0,9910	1,0300
150	1,1030	1,0085	0,9470
200	1,1380	1,0390	0,8780
400	1,2830	1,2570	1,0385
1000	1,7200	2,0685	1,9990

Aceste abateri pot fi puse mai clar în evidenţă într-o diagramă pv/RT (pe ordonată) şi p (pe abscisă) cum rezultă din fig. 19. Pentru gaze ideale, raportul este egal cu 1 şi ar trebui să fie marcat printr-o dreaptă paralelă la abscisă, ceea ce ar arăta că este independent de presiune. Unele gaze se comprimă mai mult decît cere legea Boyle-Mariotte, altele (H_2,He) mai puţin decît cere această lege. La temperaturi înalte, toate gazele se comportă ca hidrogenul, heliul, iar la temperaturi joase, chiar şi hidrogenul se comportă ca celelalte gaze. Deci, abaterile de la legea Boyle-

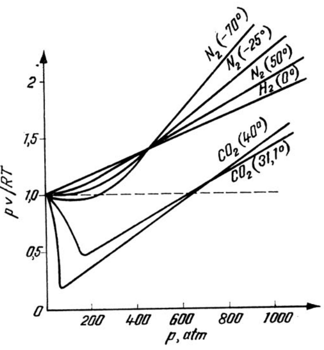


Fig. 19

-Mariotte depind de temperatură. Din comportarea azotului se poate observa că există o temperatură (punct Boyle) la care curba este parțial paralelă, pentru presiuni nu prea înalte (<100 atm), cu linia punctată care indică cerințele legii ideale Boyle-Mariotte.

Conform legii lui Avogadro ar trebui ca un mol din orice gaz la 0°C și 1 atm să ocupe același volum. Abaterile nu sînt mari (tabelul 14), de aceea din măsurarea densității gazelor se poate determina masa moleculară. Determinarea masei moleculare se bazează pe valabilitatea legii lui Avogadro.

Starea critică. M. Faraday (1823) a lichefiat o serie de gaze introducînd substanțe solide sau lichide care degajă aceste gaze într-un tub îndoit închis și introdus cu un capăt într-o flacără iar cu celălalt într-un vas răcit cu apă și sare. Oxigenul, azotul, hidrogenul, oxidul de carbon

Tabelul 14. **Volumul molar al unor gaze**

Gazul	Masa unui litru la 0°C și 1 atm g	Volumul unui mol la 0°C și 1 atm, cm^3
Hidrogen	0,8988	22 425
Azot	1,2506	22 402
Oxigen	1,4290	22 394
Dioxid de carbon	1,9767	22 264
Amoniac	0,7712	22 048
Clorură de metil	2,3076	21 879

etc. nu au putut fi lichefiate, chiar dacă au fost supuse la presiuni de circa 3 000 atm. S-a emis ipoteza că există gaze coercibile, care se pot lichefia și gaze necoercibile (permanente) care nu se pot lichefia.

T. Andrews (1869) a studiat comportarea dioxidului de carbon cu un tub al cărui volum putea fi variat cu ajutorul unui piston, la care a atașat un manometru și a cărui temperatură era menținută constantă prin introducerea lui într-un termostat. Dioxidul de carbon, un gaz lichefiabil, devine permanent dacă este menținut la o temperatură mai înaltă de 31,1°C. Fenomenul se observă și la alte gaze. Temperatura deasupra căreia gazul nu mai poate fi lichefiat prin comprimare izotermă se

numeşte *temperatură critică* T_c. Presiunea necesară lichefierii gazului la temperatura critică se numeşte *presiune critică* p_c. Volumul ocupat de un mol de gaz la temperatura critică şi presiunea critică se numeşte *volum critic* V_c (tabelul 15). La punctul critic *P*, volumul molar şi densitatea

Tabelul 15. **Constante critice**

Substanța	Temperatura critică °C	Presiunea critică atm	Volumul critic, cm³
He	−267,8	2,26	60
Ne	−228,5	26,86	—
H_2	−239,8	12,8	68
N_2	−147	33,5	90
Ar	−122	48	75
O_2	−118	49,7	74
CO	−138,5	34,6	—
CH_3Cl	−142,9	65,9	—
CH_4	− 83,3	45,7	—
CO_2	+ 31	73,0	95
Cl_2	144	76,1	124
NH_3	132	111,5	72
SO_2	154	77,7	125
H_2O	374	218,5	57

gazului sînt egale cu cele ale lichidului. Izoterma corespunzătoare punctului critic se numeşte *izotermă critică*. Sub temperatura critică se formează vapori, iar deasupra temperaturii critice — gaze. Gazul se comprimă izoterm (13°C) în primă aproximaţie conform legii Boyle-Mariotte din punctul *A* în *B* (fig. 20). Volumul scade, iar presiunea creşte. Presiunea de vapori a gazului la 13°C are valoarea maximă în punctul B, cînd gazul începe să se lichefieze. Presiunea de vapori a lichidului rămîne constantă atît timp cît există vapori şi lichide în prezenţă, adică de la *B* la *C*. Între punctele B şi *C* volumul scade repede, deoarece lichidul are volum mic şi densitate mare în raport cu gazul. În punctul *C* tot gazul este lichefiat. Lichidele fiind puţin compresibile, variaţia de volum din punctul *C* în *D* este mică. În domeniul *I* (*B'BPE*) există numai gaz, în *II* (*C'CPE*) numai lichid şi în *III* coexistă vaporii şi lichidul. Pe alte izoterme superioare celei de 13°C, fenomenul se repetă cu deose-

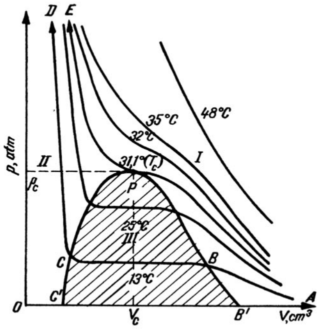


Fig. 20

birea că palierul *CB* se scurtează, pentru ca la 31,1°C să se transforme într-un punct.

Temperaturile critice ale gazelor permit să se tragă concluzii asupra posibilității de lichefiere a gazelor. Gazele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura obişnuită nu se pot lichefia prin simplă comprimare şi au fost numite *gaze permanente.* Este necesară intervenția presiunii și a temperaturii pentru a le aduce sub temperatura critică. Ele pot fi lichefiate prin comprimare, sub temperatura critică.

La temperaturi de peste 31,1°C, izotermele dioxidului de carbon au o alură asemănătoare unei hiperbole echilatere, conform legii Boyle-Mariotte, pe cînd sub această temperatură abaterile sînt evidente.

Ecuația de stare a lui J.D. van der Waals. Din cele expuse anterior rezultă că teoria cinetică simplă trebuie modificată pentru a putea fi aplicată gazelor reale. Existau două premise, care trebuiau corectate : faptul că moleculele nu exercită atracții unele asupra celorlalte și faptul că volumul moleculelor este neglijabil în raport cu volumul total al gazelor. O dovadă a existenței atracției moleculare constă în proprietatea gazelor de a fi convertibile în lichide care prezintă o anumită coeziune.

Efectul J.P.Joule — W. Thomson de răcire a gazelor la destindere adiabatică (v. p. 123) printr-un orificiu îngust este o dovadă evidentă a existenței atracției între molecule. Răcirea se datorește lucrului mecanic necesar învingerii atracției dintre molecule. La temperaturi joase, compresibilitatea gazelor reale este mai mare decît cea prevăzută de teoria cinetică simplă pentru că i se adaugă un tip de presiune internă, consecință a atracției intermoleculare contrară agitației moleculare la temperatură înaltă. La presiuni înalte, compresibilitatea scade ca urmare a repulsiilor care se exercită la mică distanță.

La stabilirea unei noi ecuații de stare pentru gazele reale trebuie să se ia în considerare presiunea internă a gazelor și volumul propriu al moleculelor. Astfel, peste presiunea exercitată de ciocnirile moleculelor pe peretele vasului $p_{şoc}$ se suprapune presiunea forțelor de atracție denumită presiune internă p_{int} sau de coeziune, de sens opus. Presiunea exterioară, p_{ext} , care intervine în formule, singura ce poate fi măsurată direct, trebuie să fie egală cu diferența :

$$p_{ext} = p_{şoc} - p_{int} \text{ sau } p_{ext} + p_{int} = p_{şoc} \tag{116}$$

Pentru gaze perfecte p_{ext} și $p_{şoc}$ sînt egale. Pentru gaze reale trebuie însă să se introducă :

$$p_{ext} + p_{int} = p_{şoc} \tag{117}$$

deoarece ambele presiuni avînd aceeaşi direcție echilibrează presiunea şocurilor.

J.D.Van der Waals (1873) a evaluat valoarea presiunii interne p_{int} , pe baza următorului raționament. În interiorul gazului suma forțelor de atracție de care este solicitată o moleculă este nulă din motive de simetrie.

Vecinii unei molecule sînt distribuiţi în medie temporală în jurul ei, cu o simetrie sferică şi fiecare forţă de atracţie este contrabalansată de o forţă de aceeaşi mărime, dar de sens opus. Numai moleculele gazului care se găsesc în apropierea peretelui sînt solicitate numai din interior. Forţa rezultantă care se exercită asupra unei molecule din apropierea peretelui va fi proporţională cu numărul de molecule vecine, deci cu densitate ρ şi deci invers proporţională cu volumul specific sau volumul molar V. Forţa totală pe unitatea de suprafaţă, adică p_{int}, este produsul între forţa exercitată de o singură moleculă şi numărul de molecule din stratul superficial, cu suprafaţa egală cu unitatea. Acest număr este din nou proporţional cu densitatea sau cu $\frac{1}{V}$. Rezultă deci că :

$$p_{int} \approx \frac{1}{V^2} \text{ sau } p_{int} = \frac{a}{V^2} \tag{118}$$

unde a este o constantă caracteristică gazului, care depinde şi de atracţia între moleculele respective. Date experimentale şi teoretice arată că forţele de atracţie sînt invers proporţionale cu $1/r^n$ unde $n > 2$. Deci, în ecuaţia gazelor perfecte se introduce în locul presiunii p valoarea corectată $p + \frac{a}{V^2}$ cu caracter aproximativ, întrucît s-a presupus că densitatea gazului este aceeaşi în interior şi la pereţi, ceea ce nu este adevărat.

Se presupune o moleculă punctiformă care se deplasează cu viteza c între doi pereţi paraleli aflaţi la distanţa l. Timpul între două ciocniri este $\tau = \frac{l}{c}$, iar $\frac{1}{\tau} = \frac{c}{l} = Z$ este numărul de ciocniri în unitatea de timp. Molecula nefiind punctiformă ci cu rază r şi diametru d, drumul se scurtează şi devine $l - 2r$ deci, numărul ciocnirilor va fi : $z' = \frac{c}{l - 2r}$.

Raportul :

$$\frac{z'}{z} = \frac{l}{l - 2r} = \frac{1}{1 - \frac{2r}{l}} \tag{119}$$

este micşorarea relativă a drumului sau creşterea relativă a numărului ciocnirilor, deci raportul presiunii reale faţă de cea exercitată de moleculele punctiforme. Cu cît distanţa l scade, cu atît presiunea reală creşte. Într-un gaz real, distanţa parcursă de o moleculă între două ciocniri nu este l, ci $\bar{l}$ drumul liber-mijlociu. Dacă se utilizează pentru drumul liber mijlociu $\bar{l}$ o formulă îmbunătăţită :

$$\bar{l} = \frac{3}{4\pi n_1 d^2} = \frac{3}{16\pi n_1 r^2} \tag{120}$$

raportul de creştere a presiunii va fi :

$$\frac{z'}{z} = \frac{1}{1 - \frac{r}{l}} = \frac{1}{1 - 16\pi n_1 \frac{r^3}{3}}$$

unde s-a luat valoarea distanţei de ciocnire r care este media unei distanţe de ciocnire centrică $2r$ şi a uneia tangenţiale cu distanţa de ciocnire zero.

Substituind $n_1 = \frac{\mathbf{N}}{V}$ unde n_1 este numărul de molecule din 1 cm³, iar **N** este numărul lui Avogadro, se obţine :

$$\frac{1}{1 - \frac{r}{l}} = \frac{1}{1 - 4 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\mathbf{N}}{V} r^3} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \tag{121}$$

unde $\frac{4\pi r^3}{3}$ **N** este volumul propriu al moleculelor dintr-un mol, iar constanta b, numită covolum este de patru ori mai mare decît volumul propriu. *Covolumul* este partea din volumul molar inaccesibilă agitaţiei termice.

La gazele perfecte $p_{şoc} = \frac{RT}{V}$. La cele reale va trebui să se înmulţească cu factorul de mai sus.

$$p_{şoc} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{RT}{V - b} \tag{122}$$

Se obţine deci relaţia cunoscută :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \tag{123}$$

Constantele a şi b (tabelul 16) determinate la 760 mm Hg variază cu temperatura şi volumul. Există concordonanţă între datele calculate cu

Tabelul 16. **Constantele van der Waals, la 760 mm Hg**

Gazul	$a \cdot 10^6$ atm. cm⁶ mol^{-2}	$b \cdot 10$ cm³. mol^{-1}
Hidrogen	0,245	2,67
Heliu	0,035	2,39
Azot	1,35	3,86
Oxigen	1,37	3,19
Dioxid de carbon	3,61	4,28
Acid clorhidric	3,8	4,10
Amoniac	4,20	3,74

ecuația (123) și datele experimentale pînă la presiuni de cîteva zeci de atmosfere. La presiuni înalte pînă la lichefiere, concordanța este mai puțin satisfăcătoare dar totuși acceptabilă. Tabelul 17 se referă la variația vo-

Tabelul 17. **Variația volumului unui mol de CO_2 cu presiunea la 40° C**

p, atm	V experimental, cm^3	V calculat din $pV = RT$, cm^3	V calculat din $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, cm^3
1	25 574	25 705	25 597
10	2 449	2 571	2 471,3
50	380	513	395
100	69,3	256,7	88,4
500	44,0	51,3	59,4
1 000	40,0	25,7	54,2

lumului unui mol de dioxid de carbon la temperatura de 40°C. Ultima coloană s-a calculat cu valorile $a = 3{,}609 \cdot 10^6$ $cm^6 \cdot atm$ și $b = 42{,}75$ cm^3.

Ecuația van der Waals conține o explicație corectă a cauzelor abaterilor gazelor reale de la legile gazelor ideale.

S-au mai dat și alte ecuații de stare : R. Clausius (1880), D. Berthelot, C. Dieterici (1899), F.G. Keyes (1917), J. A. Beattie, și O. C. Bridgeman (1927). Unele redau mai exact comportarea gazelor reale. Ecuația van der Waals este foarte utilă peste punctul critic, pe cînd cea a lui Clausius sub acest punct. Această ecuație conține însă trei consante individuale :

$$\left[p + \frac{a}{T(V + c)^2}\right](V - b) = RT \qquad (124)$$

Izotermele dioxidului de carbon, calculate cu ajutorul ecuației van der Waals (fig. 21) concordă cu izotermele experimentale (v. fig. 20). La temperatură înaltă (circa 100°C), volumul fiind mare, factorul $\frac{a}{V^2}$ devine mic, b este neglijabil, forma izotermei este o hiperbolă echilaterală conform ecuației de stare a gazelor perfecte. Se spune că gazul se găsește într-o stare

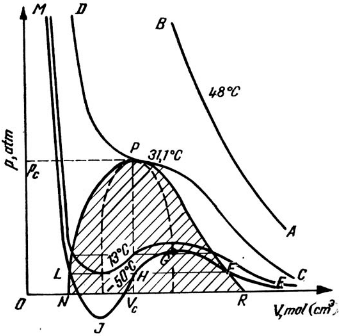


Fig. 21

ideală, cîştigată în anumite condiţii de presiune şi temperatură. O paralelă la abscisă taie hiperbola AB într-un singur punct. Ecuaţia în acest domeniu are o singură rădăcină reală şi două imaginare. Izoterma CPD de 31,1°C, *izoterma critică* determinată de E. H. Amagat, prezintă în P un punct de inflexiune, cu cele două derivate nule, în care coexistă gazul, vaporii şi lichidul. În acest punct ecuaţia van der Waals de gradul trei în V are trei rădăcini reale şi confundate :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{125}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \tag{126}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \tag{127}$$

Înlocuind T cu T_c, p cu p_c şi V cu V_c se pot obţine valorile $V_c = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ şi $p_c = \frac{a}{27\,b^2}\cdot$ Invers, aceste relaţii pot furniza constantele a şi b, cunoscînd constantele critice. O paralelă la abscisă sub punctul critic taie izotermele în trei puncte. În acest domeniu ($NLPFR$) ecuaţia are trei rădăcini reale (izoterma — 50°C în punctele F, H şi L). În punctul F începe lichefierea gazului şi în L se termină. Porţiunea JHG nu are semnificaţie fizică.

Porţiunea haşurată nu corespunde în cazul izotermelor van der Waals unor stări stabile, ci unor stări metastabile sau labile, în care coexistă gazul şi lichidul. De exemplu, în punctul F presiunea rămîne constantă, deşi volumul se micşorează, iar în L lichidul nu se mai destinde pînă în J, ci trece în întregime în stare de vapori.

Anumite porţiuni ale regiunii haşurate s-au putut realiza experimental în condiţii speciale. Astfel, un lichid, apa de exemplu, nu fierbe totdeauna la punctul său de fierbere normal, ci poate fi încălzită la o temperatură mai înaltă, adică supraîncălzită. Acest fapt corespunde porţiunii LJ, în care presiunea de vapori este mai mică decît ceea care corespunde temperaturii la care s-a încălzit lichidul, după cum în cazul lichidului supraîncălzit presiunea de vapori este mai mare decît presiunea de echilibru (atmosferică).

Analog vaporii saturaţi în absenţa unor centre de condensare (praf etc.) pot fi răciţi fără a se transforma în lichid. Se numesc *vapori saturaţi*, vaporii a căror presiune este egală cu presiunea maximă a vaporilor, la acea temperatură. O scădere mică a temperaturii acestor vapori în prezenţa unor centre de condensare, provocă condensarea lor. Vaporii suprasaturaţi corespund porţiunii FG. Presiunea lor este mai mare decît presiunea de vapori corespunzătoare temperaturii la care s-a făcut răcirea.

Comparabile cu vaporii suprasaturaţi sînt lichidele subrăcite, adică răcite sub punctul de solidificare. Lichidul subrăcit are o presiune de vapori mai mare decît sistemul stabil la aceeaşi temperatură. Subrăcirea se distruge prin însămînţare cu un cristal sau agitare. Vaporii suprasaturaţi şi lichidele supraîncălzite sînt stări de echilibru metastabil sau labil. Porţiunea *JHG* se referă la o stare nestabilă inexistentă, întrucît nu există un gaz căruia micşorîndu-i volumul să-i scadă presiunea, sau mărindu-i volumul să-i crească presiunea.

Legea stărilor corespondente. Ecuaţia van der Waals conţine trei constante : a, b şi R, dintre care a şi b depind de natura gazului. Exprimînd aceste constante în funcţie de mărimile critice, se obţine :

$$a = 3V_c^2 p_c \; ; \; b = \frac{V_c}{3} \; ; \; R = \frac{8V_c p_c}{3T_c} \tag{128}$$

Înlocuind în ecuaţia de stare (123) :

$$\left[p + 3p_c\left(\frac{V_c}{V}\right)^2\right]\left[V - \frac{V_c}{3}\right] = \frac{8}{3}\, p_c V_c \frac{T}{T_c} \tag{129}$$

şi împărţind cu $\frac{p_c V_c}{3}$ se obţine :

$$\left[\frac{p}{p_c} + 3\left(\frac{V_c}{V}\right)^2\right]\left[3\frac{V}{V_c} - 1\right] = 8\frac{T}{T_c} \tag{130}$$

Se notează $\frac{p}{p_c} = \pi$; $\frac{V}{V_c} = \omega$; $\frac{T}{T_c} = \Theta$ unde π este presiunea redusă, ω este volumul redus şi Θ este temperatura redusă. Înlocuind în ecuaţia (130) rezultă :

$$\left[\pi + \frac{3}{\omega^2}\right][3\omega - 1] = 8\Theta \tag{131}$$

Aceasta este ecuaţia lui van der Waals redusă. Ea ar trebui să fie valabilă pentru toate substanţele. Două substanţe care se definesc prin aceleaşi variabile reduse se află în stări corespondente. Substanţe asemănătoare din punct de vedere chimic se comportă la fel, pe cînd celelalte se comportă diferit. Dacă izotermele $\pi - \omega$ s-ar suprapune prin schimbări de scară ar însemna că există o astfel de ecuaţie redusă cu valabilitate generală. Toate încercările de a deduce o ecuaţie generală redusă nu au dat rezultate satisfăcătoare. Numele de legea stărilor corespondente provine din ipoteza existenţei unei astfel de ecuaţii generale.

Efectul Joule-Thomson. În cazul gazelor ideale, J.L. Gay-Lussac şi J. P. Joule au demonstrat că energia internă a gazului este independentă de volum. Aparatul folosit constă din două baloane legate printr-un

robinet, cufundate într-o baie cu apă împreună cu un termometru. Într-un balon se găsește gaz, iar celălalt este vidat. Deschizînd robinetul, gazul umple ambele baloane, fără ca temperatura să varieze. În limita preciziei experimentale, energia internă a gazului, care conține desigur și energia cinetică a moleculelor de gaz ideal, este independentă de volum. Experiența este puțin sensibilă. Capacitatea calorică, a apei este mare în raport cu a gazului ; deci, numai o variație mare a temperaturii gazului ar putea fi înregistrată de termometru.

P. J. Joule și W. Thomson (1852 — 1862) au modificat experiența executînd destinderea gazului printr-un perete poros de la presiunea p_1 volumul V_1 și temperatura t_1 la presiunea p_2, volumul V_2 și temperatura t_2 au ajuns la un rezultat cu totul contrar. Gazele reale, la temperatură obișnuită, se răcesc la destindere printr-un orificiu îngust, de la presiuni înalte (100—200 atm) la o presiune obișnuită. Hidrogenul și heliul se încălzesc prin destindere. Cînd destinderea are loc la temperatură înaltă, toate gazele se încălzesc. La temperatură joasă, hidrogenul și heliul se comportă analog celorlante gaze. În aceasta constă efectul Joule-Thomson. Temperatura la care variația temperaturii la destindere este egală cu zero se numește *temperatură de inversie*. La hidrogen temperatura de inversie este —80°C, iar pentru heliu, o temperatură mult mai joasă.

Efectul Joule-Thomson se poate explica intuitiv pe baza teoriei cinetice a gazelor și într-un mod matematic pe cale termodinamică. La comprimare, moleculele gazelor interacționează între ele prin forțe foarte slabe, van der Waals, de atracție (de coeziune). La destindere are loc o mărire bruscă a volumului și distanța dintre molecule crește : se efectuează un lucru mecanic intern împotriva forțelor de coeziune. Dacă transformarea este adiabatică, atunci lucrul mecanic contrar forțelor de coeziune se produce pe seama energiei interne U, care conține și energia cinetică a moleculelor. În acest caz energia cinetică a moleculelor scade. Deci scade temperatura și gazul se răcește.

Heliul și hidrogenul se comportă aparent diferit, dat fiind că la temperatura obișnuită ele se găsesc într-o stare îndepărtată de punctul critic. În aceste condiții, forțele de atracție dintre molecule sînt foarte slabe, neglijabile. De fapt, la destindere dispar unele forțe de respingere dintre moleculele gazului care sînt apropiate doar din cauza presiunii mari. Destinderea acestor gaze are drept consecință o mărire a posibilității de mișcare a moleculelor și deci o creștere a energiei cinetice, prin urmare o încălzire a gazelor. Efectul de respingere există și la celelalte molecule însă răcirea sau încălzirea gazului rezultă din mărimea relativă a interacțiunilor de atracție și respingere.

Efectul Joule-Thomson variază cu temperatura. La punctul de lichefiere, variația de temperatură este cea mai mare. De exemplu, în cazul aerului, care se destinde la temperatura de 20°C de la 50 atm la 1 atm scăderea temperaturii este de circa 12°C. La temperatură mai joasă, răcirea este mai puternică. Se obișnuiește să se caracterizeze cantitativ efectul

Joule-Thomson adiabatic prin coeficientul Joule-Thomson $\mu_{J.T.}$, care reprezintă variaţia de temperatură corespunzătoare unei variaţii de presiune de 1 atm. Pentru anumite perechi de valori $p-T$ valoarea coeficientului $\mu_{J.T.}$ este egală cu zero. Aceste puncte de inversiune ale unei substanţe într-o diagramă $p-T$ se unesc formînd o curbă de inversiune. Efectul Joule-Thomson este o dovadă directă a existenţei interacţiunii dintre molecule. O aplicaţie imediată se referă la lichefierea gazelor.

Lichefierea gazelor. În general, prin *lichefiere* se înţelege trecerea unei substanţe în stare lichidă. În principiu, gazele se lichefiază prin aducerea lor în stare de saturaţie şi prin preluarea căldurii de condensare.

Gazele cu temperaturi critice mai înalte decît temperatura obişnuită se pot lichefia prin răcire (condensare) sau prin comprimare. Presiunea iniţială a gazului trebuie să fie mai înaltă decît presiunea de saturaţie a gazului la temperatura ambiantă. Pentru gazele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura obişnuită trebuie combinate procedeele de răcire, comprimare şi destindere. De obicei se foloseşte aici efectul Joule-Thomson.

C. Monge şi L. Clouet au lichefiat prin răcire dioxidul de sulf (fig. 22). Se ştie că presiunea de vapori variază cu temperatura. Răcirea determină trecerea gazului în vapori saturaţi, după care o răcire în con-

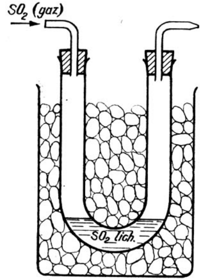


Fig. 22

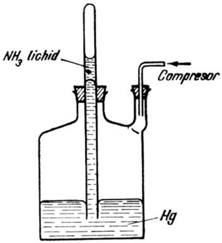


Fig. 23

tinuare îl lichefiază. Temperatura de lichefiere a dioxidului de sulf este uşor atinsă cu un amestec de gheaţă şi sare. Acest amestec, care produce o temperatură minimă de $-21°C$, nu poate lichefia amoniacul a cărui presiune de vapori este egală cu o atmosferă la $-38{,}5°C$. Guyton de Morveau a folosit în acest caz un amestec de ghiaţă şi clorură de calciu,

care dă o temperatură minimă de —54,9°C. Cu acelaşi procedeu se poate lichefia clorul, dicianul etc.

Lichefierea gazelor prin comprimare simplă a fost realizată pentru prima dată de Van Marum (1792) cu dispozitivul reprezentat în fig. 23. La temperatura obişnuită (15°C), presiunea de saturaţie a amoniacului folosit în această experienţă este de 7,2 atm.

Deşi în anul 1854 K. Natterer (1821—1901) a putut obţine presiuni foarte înalte (2 800 atm), totuşi unele gaze nu au putut fi lichefiate prin comprimare. Ele au fost numite gaze permanente : hidrogenul, azotul, oxigenul, oxidul de carbon, metanul, fluorul, heliul, neonul, argonul, kriptonul şi xenonul. Studiind izotermele dioxidului de carbon, T. Andrews (1863) a introdus noţiunea de punct critic care a dat un nou impuls metodelor de lichefiere a gazelor.

Pentru gazele permanente era, deci, nevoie de a le trece întîi prin răcire sub punctul critic şi apoi de a le comprima.

Unele lichide sau solide prezintă o presiune de vapori mare la o temperatură joasă. Evaporînd aceste lichide la o presiune redusă, acestea absorb căldură şi produc o răcire. Eterul, prin evaporare la presiunea dată de o trompă de apă (111 mm Hg), produce o temperatură de —10°C.

Dioxidul de carbon are presiunea de vapori de o atmosferă la temperatura de —78°C. La punctul de topire (—57°C) presiunea de vapori este de 5 atm. Prin urmare, dioxidul de carbon sublimează la —78°C. Dioxidul de carbon solid (zăpada carbonică) constituie o baie cu temperatură constantă (—78°C). În laborator se amestecă dioxid de carbon solid cu lichide avînd puncte de topire joase (acetonă, benzină etc.) în vase Dewar. Aceste băi au temperatura —78°C atît timp cît există dioxid de carbon solid. Pentru producerea zăpezii carbonice se răstoarnă un tub de oţel care conţine dioxid de carbon astfel ca lichidul să treacă într-un dispozitiv introdus într-un sac (fig. 24). O parte din dioxidul de carbon se evaporă consumînd căldură. Dispozitivul respectiv se răceşte şi ulterior dioxidul de carbon se transformă în zăpadă carbonică.

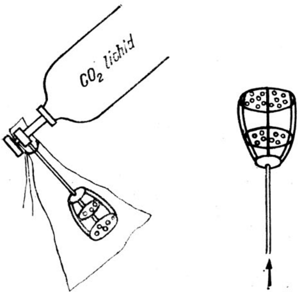


Fig. 24

Vasele Dewar şi d'Arsonval constau dintr-un pahar de sticlă cu pereţi dubli argintaţi în interior. Între cei doi pereţi de sticlă se face vid. Între mediul exterior şi substanţa din interior se formează o manta izolatoare.

Băile de temperatură joasă se pot realiza cu diferite amestecuri (tabelul 18) de lichide : tetraclorura de carbon (—23°C), cloroformul (—63°C),

metanolul (—97,8°C), bromura de etil (—119°C), izopentanul (—106,5°C) etc. În paranteze sînt date punctele de topire.

Combinînd evaporarea cu o presiune redusă se pot atinge temperaturi şi mai joase. Evaporînd dioxidul de carbon sub presiune joasă se poate atinge temperatura de —130°C.

Tabelul 18. **Amestecuri răcitoare**

Amestecul	Temperatura, °C
23% NaCl — 77% gheaţă	—22,4
19% NH_4Cl — 81% gheaţă	—15,8
59% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 41% gheaţă	—54,9
25% HCl — 75% gheaţă	—86
100 cm³ CS_2 — 70 cm³ $(CH_3)_2CO$	—43,5
CO_2 solid — acetonă	—85

K. Olszewski şi A. Wroblewski folosind etilena ca lichid de evaporare în vid (—136°C) au lichefiat oxigenul (1883). Cu un ciclu de maşini, folosind clorură de metil, etilenă şi oxigen, H. Kammerlingh — Onnes a obţinut temperaturi pînă la —200°C. Ulterior s-au constituit maşini pentru producerea frigului (fig. 25). Acestea se compun dintr-un compresor *1*, un răcitor *2* (cu aer sau cu apă) şi un evaporator *3* situat în spaţiul care trebuie răcit. În instalaţie se introduce un gaz care se lichefiază prin comprimare la temperatura obişnuită (SO_2, NH_3, $ClCH_3$, freon, CCl_2F_2 etc.). La comprimare se obţine un lichid care este răcit de răcitor. Acest lichid se evaporă în evaporator şi gazul reintră în circuit. Aceste maşini produc temperaturi egale cu punctele de fierbere ale lichidelor din interior.

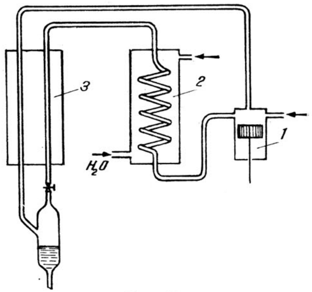


Fig. 25

În procedeul K.R. von Linde, fără lucru mecanic exterior, gazul se comprimă cu compresoare (200 atm) într-o serpentină interioară metalică *1* (fig. 26 şi se destinde printr-un orificiu îngust *2* în vasul izolat termic *3*. Aici gazul se răceşte şi trece prin serpentina exterioară *4* şi este din nou comprimat. Răcirea serpentinei *1*, are loc pînă cînd gazul se lichefiază în vasul *3*. Instalaţia conţine un deshidratant *5*, o serpentină răcită *6*, în care se reţine umiditatea, un schimbător de căldură *7*, un robinet *8* de izolare a vasului *3* şi un robinet *9* de golire a vasului *3*.

Hidrogenul cu temperatura de inversie — 80°C trebuie răcit după comprimare, cu aer lichid sau mai bine cu azot lichid (p. f. = — 196°C) şi apoi destins (J. D e w a r — 1898). Heliul a fost lichefiat de K a m m e r l i n g h-O n n e s (la Leyda — 1908), după ce a fost răcit cu hidrogen lichid.

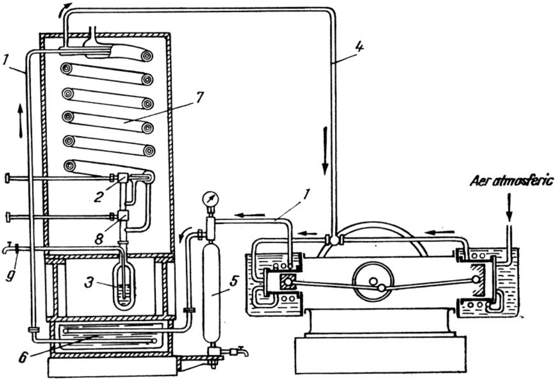


Fig. 26

Punctul de fierbere al heliului este de 4,2°K. Prin evaporarea acestuia, Kammerlingh-Onnes a obţinut în anul 1923 cea mai joasă temperatură. W. F. G i a u q u e (1928) a obţinut prin demagnetizarea unor substanţe paramagnetice răcite cu heliu lichid, temperatura de 0,001°K (Univ. Berkley). F. S i m o n (1926) a realizat (Univ. Berlin) un aparat bazat pe desorbţia adiabatică a heliului de pe cărbune, atingînd astfel temperatura de 1,6°K.

7

MASA ATOMICĂ A ELEMENTELOR

Determinarea masei atomice a preocupat pe diferiți cercetători din prima jumătate a secolului al XIX-lea, imediat după formularea teoriei atomice de către Dalton. Teoria atomică trebuia să explice legile combinării elementelor. Raporturile de combinare în greutate se puteau înțelege dacă se cunoștea cel puțin masa atomică relativă, dacă nu cea absolută. În acest sens s-a adoptat drept unitate masa celui mai ușor atom din cei cunoscuți : hidrogenul, a cărui masă era luată prin convenție egală cu 1. S-a arătat că din cunoașterea echivalentului oxigenului față de hidrogen (1: 8) nu se putea stabili masa atomică a oxigenului. J. Dalton a scris pentru formula apei HO în simbolurile lui Berzelius. Dacă formula apei este H_2O, masa atomică a oxigenului este 16. Cînd s-a observat că un element oarecare poate avea mai mulți echivalenți, s-a pus problema alegerii între aceștia. Masa atomică a unui element este deci egală cu echivalentul său sau cu un multiplu întreg și mic al acestuia. Prin urmare prima operație constă în determinarea echivalenților.

Alegerea între diferiți echivalenți ai unui element se face pe baza altor metode. Toate acestea au un caracter orientativ, în sensul că nu dau valori precise ale maselor atomice, ci indică doar numărul cu care trebuie înmulțit echivalentul acelui element. Aceste metode sînt : 1) determinarea masei atomice pe baza legii lui Avogadro ; 2) regula Dulong-Petit ; 3) legea izomorfismului ; 4) poziția în sistemul periodic. Astăzi pentru stabilirea locului elementului în sistem se folosesc razele X și spectrometrul de masă.

Legile gazelor (legea Gay-Lussac, ipoteza lui Avogadro), regula lui Dulong și Petit, legea izomorfismului poartă numele de legi doctrinale, pentru că au servit la fundamentarea sistemului atomo-molecular. În domeniul determinării maselor atomice au lucrat : J. J. Berzelius, J. B. Dumas, J. S. Stas, Th. W. Richards, Ph. A. Guye, O. Hönigschmidt etc.

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii lui Avogadro. a. Știind că volume egale de gaze diferite, în condiții identice de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule, rezultă că între masele unor volume egale de gaze diferite există un raport egal cu raportul maselor

lor moleculare. Raportul unor volume egale de gaze definește densitatea gazului de la numărător, în raport cu cea a gazului de la numitor. În consecință se poate scrie, luînd ca referință hidrogenul:

$$\frac{M_A}{M_H} = d_H \quad \text{sau} \quad M_A = M_H \cdot d_H \qquad (1)$$

unde: M_A este masa moleculară a gazului A;
M_H — masa moleculară a hidrogenului;
d_H — densitatea gazului A în raport cu hidrogenul.

Calculînd astfel masa moleculară a gazului A și știind din legea lui Avogadro că gazele sînt diatomice, se împarte masa la 2 și rezultă masa atomică. În acest caz trebuie să se cunoască din cîți atomi este formată molecula de hidrogen, deoarece hidrogenul a fost luat ca unitate pentru masele atomice relative. O indicație în acest sens poate fi furnizată de legea Gay-Lussac. Această lege prevede că din șirul de reacții posibile este valabilă reacția a doua care este verificată experimental:

$$H + Cl = HCl \;;\; H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \;;\; H_3 + Cl_3 = 3\,HCl \text{ etc.}$$

Înseamnă că M_H este 2 și relația de mai sus devine:

$$M_A = 2\,d_H \qquad (2)$$

Deci, din cîntărirea a două volume de gaze, dintre care unul hidrogenul și celălalt gazul de cercetat, în aceleași condiții de presiune și temperatură, se poate determina masa moleculară și apoi cea atomică.

Echivalentul azotului în amoniac fiind 4,67, numai multiplul său $3 \cdot 4{,}67 = 14{,}01$ reprezintă masa atomică a azotului, deoarece numai această cifră coincide cu media masei moleculare determinată cu ajutorul densității, așa cum s-a procedat înainte.

b. Legea lui Avogadro poate fi folosită (S. Cannizzaro — 1860) pornind de la masele moleculare ale unor combinații gazoase pe care le dau elementele solide (carbon) sau ale unor combinații polimerizate în stare gazoasă (sulful). În aceste condiții, elementul poate avea diferiți echivalenți. Masa atomică coincide cu valoarea minimă sau cu un multiplu întreg al echivalentului. Carbonul are următorii echivalenți: 3 și 6, cu multiplii lor, 3, 6, 9, 12, 18 etc.

Legea lui Avogadro ușurează alegerea între acești echivalenți. În orice moleculă, de exemplu, a unei combinații a carbonului, acesta nu poate intra într-o fracțiune mai mică decît un atom. Fracțiunea minimă cu care intervine în masele moleculare este tocmai masa atomică. Deci cantitatea minimă, dintr-un element, exprimată în grame, care se găsește într-un mol al uneia din combinațiile sale, este egală cu masa atomică a acestui element. În cazul carbonului, aceasta este egală cu 12. Din tabelul 19 se observă că cea mai mică porțiune din elementul carbon conținută într-un mol din aceste combinații este 12. Aceasta este masa atomică a carbonului.

Tabelul 19. **Deducerea masei atomice a carbonului**

Proprietăți	Metan	Etan	Eter etilic	Benzen	Oxid de carbon	Dioxid de carbon
Masa moleculară	16	30	74	78	28	44
Echivalentul	3	4	6,9	12	6	3
Conținutul procentual de carbon	75,0	80,0	64,9	92,5	42,8	27,3
Cantitatea de element dintr-un mol	12	24	48	72	12	12
Formula	CH_4	C_2H_6	$O(C_2H_5)_2$	C_6H_6	CO	CO_2

Masa atomică a carbonului este un multiplu de numere întregi și mici al tuturor echivalenților. Există o incertitudine în sensul că ar fi posibil să se descopere în viitor o combinație care să conțină o cantitate și mai mică de element în molecula-gram. Analiza unui număr mare de combinații, precum și folosirea altor metode confirmă însă rezultatele de mai sus.

Determinarea masei atomice cu ajutorul regulii Dulong-Petit. Regula Dulong-Petit, enunțată în anul 1819, a declanșat laborioase determinări de călduri specifice (F. Neumann, A. Avogadro, H. V. Regnault, H. F. von Weber, H. le Chatelier, H. Moissan). P. L. Dulong și A. Th. Petit au stabilit în mod empiric că la elementele solide produsul dintre masa atomică și căldura specifică este o constantă independentă de natura elementului:

$$M_{at}\,c_{sp} = 6{,}4 \tag{3}$$

Astfel, căldura specifică a cuprului este 0,093 cal/g; deci masa atomică a cuprului $= \frac{6{,}4}{0{,}093} = 68{,}8$.

Echivalenții cunoscuți ai cuprului sînt 31,8 și 63,6.

Regula lui Dulong și Petit indică masa atomică 63,6, pentru că această valoare este multiplul cel mai apropiat de cifra aproximativă 68,8 obținută mai sus. Întrucît echivalenții sînt obținuți prin analize exacte, se reține ca exactă valoarea calculată pe baza acestora. Echivalentul aurului din triclorura de aur este 65,73. Regula lui Dulong și Petit dă valoarea aproximativă pentru masa atomică 206. Cel mai apropiat multiplu de 206 este $3 \cdot 65{,}73 = 197{,}2$. El reprezintă masa atomică relativă exactă a aurului.

Căldura specifică a fost considerată la început, constantă. Curînd după descoperirea regulii lui Dulong și Petit s-a observat că ea nu se verifică la elementele ușoare cu masa atomică mai mică decît 35.

Ulterior s-a demonstrat (v. p. 106) variația cu temperatura a căldurii specifice. Pentru elementele ușoare, căldura specifică crește în așa fel, încît la temperatura înaltă regula este valabilă și pentru ele.

H. Koop (1865) a formulat regula : căldura molară a unui compus solid este aproximativ egală cu suma căldurilor atomice a constituienţilor. Deoarece la temperatura obişnuită căldura atomică este circa 6 cal/grd, rezultă :

$$C \approx 6n \text{ cal.grd}^{-1} \quad (5)$$

n fiind numărul de atomi din moleculă. Regula Koop a fost folosită de S. Cannizzaro (1858) pentru determinarea masei atomice a mercurului. Numai dacă mercurul are masa atomică 200,1 masa moleculară a clorurii de mercur (II) este 271 şi căldura molară este 18,7 cal. grd^{-1}, în acord cu regula lui Koop.

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii izomorfismului. J. L. Gay-Lussac a observat cum cristalele de alaun de potasiu cresc într-o soluţie de alaun de amoniu (sincristalizare). Se spune că alaunul de potasiu şi cel de amoniu formează cristale mixte în orice proporţie. Eilhard Mitscherlich studiind sulfaţii şi selenaţii, fosfaţii şi arsenaţii etc. a afirmat că un număr egal de atomi, combinat în acelaşi mod produce aceeaşi formă cristalină, independentă de natura chimică a acestora. Cu alte cuvinte combinaţiile cu compoziţie chimică similară au adesea formă cristalină identică, adică sînt izomorfe (*isos* = aceeaşi, *morphe* = formă). Astfel KCl, KBr, KI cristalizează în sistemul cubic, KH_2PO_4, KH_2AsO_4, $NH_4H_2PO_4$, $NH_4H_2AsO_4$ cristalizează în sistemul pătratic, seria alaunilor $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ cristalizează în octaedre frumos formate etc. J. J. Berzelius a formulat reciproca acestei legi : „Substanţele izomorfe au compoziţie chimică analogă”.

Pentru a aplica legea la determinarea maselor atomice se admite că atomii unui element se pot înlocui în substanţe izomorfe într-un raport care corespunde maselor lor atomice. Legea se aplică în două moduri.

a) Se presupune că se determină masa atomică a iodului. Pentru aceasta se ştie că atît $KClO_3$ cu formulă cunoscută cît şi iodatul de potasiu cu formulă necunoscută cristalizează în sistemul monoclinic. Fiind izomorfe au şi o constituţie chimică analogă. Pe baza acestei afirmaţii se raţionează astfel: analiza $KClO_3$ arată că totdeauna 39,10 g potasiu se combină cu 35,46 g clor şi 48 g oxigen. Analiza iodatului de potasiu arată că 39,10 g potasiu se combină cu 48 g oxigen şi 126,9 g iod. Întrucît în analiza $KClO_3$, 35,46 g clor reprezintă un atom-gram (masa atomică a clorului), se poate afirma că şi în iodatul de potasiu 126,9 g iod reprezintă un atom-gram de iod (masa atomică a iodului). După H. G. Grimm (1923), apariţia izomorfismului este însă legată de compoziţie moleculară de acelaşi tip (KBF_4, $KMnO_4$, $BaSO_4$ etc.), structură asemănătoare şi dimensiuni apropiate ale celulei elementare, deci condiţii care nu implică compoziţie chimică analogă.

b. Izomorfismul a fost folosit pentru determinarea valenţelor elementelor şi apoi cu ajutorul valenţei s-a determinat masa atomică. Astfel, din faptul că sărurile de holmiu şi de tuliu sînt izomorfe cu sărurile simi-

lare ale unor elemente trivalente, s-a dedus că holmiul și tuliul sînt trivalente. Cunoscîndu-se apoi valorile experimentale ale echivalenților acestora s-au putut calcula masele lor atomice.

Determinarea masei atomice cu ajutorul sistemului periodic. D. I. Mendeleev (1870) a făcut primele aplicații. Astfel pentru elementul indiu nu se cunoștea decît echivalentul său, egal cu 38,3. Masa lui atomică putea fi 38,3 ; 76,6 ; 114,9 ; 153,2 etc. Nu se cunoșteau compuși volatili ai indiului. Dacă se admite că masa atomică a indiului este 38,3, el trebuie să se găsească în sistemul periodic după clor, adică în locul potasiului (nr. 19 ; gazele nobile nu se cunoșteau). Dar indiul nu se aseamănă cu elementele alcaline. Dacă s-ar admite pentru indiu masa atomică 76,6 (ceea ce se admitea în acea vreme) el ar trebui să ocupe locul selenului. Lipsa de analogie cu celelalte elemente ale grupei infirmă ipoteza. Admițîndu-se masa atomică 114,9, el se plasează în grupa aluminiului cu care se aseamănă (galiul nu era cunoscut) prin proprietățile sale. Această masă atomică s-a confirmat și prin alte metode.

Beriliul a fost considerat eronat ca trivalent. Înmulțind valența cu echivalentul 4,5 se obținea masa atomică 13,5. Pe baza acestei mase atomice beriliul trebuia plasat între carbon și azot unde nu era loc. Deci el este divalent. Sistemul periodic a mai fost folosit în cazul uraniului și al

Tabelul 20. **Metode folosite pentru determinarea masei atomice a unor elemente**

Elementul	Metoda	Elementul	Metoda
Hidrogen	A	Rubidiu	I
Clor	A, I	Cupru	D, I
Brom	A, I	Calciu	D, I
Iod	A, D, I	Bariu	I
Oxigen	A	Radiu	I, S
Sulf	A, D, I	Zinc	A, D, I
Azot	A	Mercur	A, D, I
Fosfor	A, I	Crom	A, D, I
Carbon	A	Fier	D, I
Sodiu	D, I	Indiu	S
Potasiu	D, I	Beriliu	S

A = Avogadro ; D = Dulong și Petit ; I = izomorfism ; S = sistem periodic.

unor metale din familia platinei, cărora li se atribuiseră valențe nepotrivite. Marie Curie l-a folosit pentru determinarea masei atomice a radiului prin analogie cu elementul bariu, cu care acesta se aseamănă. În tabelul 20 se arată metodele folosite la determinarea unor mase atomice.

MASE ATOMICE ACTUALE

Masa atomică depinde de precizia determinărilor analitice. O comisie internaţională stabileşte şi rectifică masele atomice în funcţie de determinările făcute în toată lumea. Tabelele publicate de această comisie sînt valabile un an.

Determinîndu-se masa atomică a izotopului de carbon ^{12}C în raport cu masa izotopului ^{16}O în scara fizică s-a găsit masa izotopului ^{12}C = = 12,0038150. În scara actuală se ia exact valoarea 12. Divizînd valoarea găsită în scara fizică în mod experimental 12,0038150 cu 12 se obţine 1,0003179. Această valoare este factorul cu care trebuie să se dividă masele atomice stabilite în scara fizică $^{16}O=16$ pentru a obţine mase atomice în scara actuală cu baza de referinţă $^{12}C=12$. Analog, pentru a calcula masele atomice din scara chimică $O=16$ în baza nouă $^{12}C=12$, vechile valori trebuie să se dividă cu factorul 1,000043. Acest factor este aproape fără importanţă şi practic toate masele atomice determinate chimic se vor micşora prin recalculare cu aproximativ 0,0043%.

Se numeşte deci *masă atomică* un număr care arată de cîte ori un atom al unui element este mai greu decît a douăsprezecea parte a izotopului de carbon ^{12}C. Uniformizarea maselor atomice antrenează şi schimbarea unor constante fizice foarte întrebuinţate. În tabelul 21 sînt trecute valorile pe care le iau unele constante în scara fizică, chimică şi unificată.

Tabelul 21. **Constante principale în diferite scări**

Constanta / Scara	Volumul molecular V, l	Constanta gazelor perfecte R, l. atm/mol.grd	Numărul lui Avogadro N
Scara fizică	22,4201±0,0006	0,0820797±0,0000034	$(6,02486\pm0,00016)\cdot10^{23}$
Scara chimică	22,4139	0,0820572	$6,02320\cdot10^{23}$
Scara unificată	22,4129	0,0820537	$6,02252\cdot10^{23}$

Valenţa elementelor. Numărul care arată cîţi echivalenţi dintr-un element sînt conţinuţi în masa lui atomică, adică rezultatul împărţirii masei atomice prin echivalentul elementului respectiv se numeşte *valenţa* acestui element. Masa atomică a hidrogenului este egală cu echivalentul său: rezultă că hidrogenul este un element monovalent. Masa atomică a oxigenului este 16, iar echivalentul său este 8, deci oxigenul este divalent; masa atomică a azotului este 14, iar echivalentul său este 4,67 deci azotul este trivalent. Elementele caracterizate prin doi echivalenţi prezintă două valenţe. Astfel, cuprul pentru care se cunosc doi echivalenţi 31,8 şi 63,6 avînd masa atomică 63,6 este monovalent şi divalent.

Sensul fizic al noţiunii de valenţă se poate lămuri în modul următor. Dacă de exemplu valenţa azotului este trei, aceasta înseamnă că un atom-gram din acest element poate să se combine sau să înlocuiască în alte

combinații trei atomi-gram ai unui element monovalent. Numărul care arată cu cîți atomi de hidrogen se unește atomul unui element sau cîți atomi de hidrogen poate să înlocuiască un atom al acestui element se numește *valență*. Astfel se cunoaște acidul clorhidric HCl din care se trage concluzia că elementul clor este monovalent sau diclorura de magneziu $MgCl_2$, din care se trage indirect concluzia că elementul magneziu este divalent etc.

Valența elementelor care nu se combină direct cu hidrogenul se determină indirect. De exemplu, cunoscînd triclorura de aluminiu $AlCl_3$, se poate afirma că aluminiul este trivalent etc. Valența apare aici drept capacitatea de combinare a elementelor. Valența ca număr întreg nu depășește niciodată cifra opt.

În ultimul timp s-au obținut combinații în care apar valențe cu totul neobișnuite pentru unele elemente (în combinația $Vdip_3$[1] vanadiul este zerovalent etc.).

În cazul formării unor combinații binare, produsul dintre numărul de atomi și valența unui element este egal cu produsul dintre numărul de atomi și valența celuilalt element. Astfel pentru heptaoxidul de diclor Cl_2O_7 există relația : $2 \cdot 7 = 7 \cdot 2$.

Noțiunea de valență, tinde astăzi să indice natura legăturilor chimice dintre atomi în combinațiile lor. Cînd interacțiunile dintre particule sînt de natură electrostatică, se afirmă că avem de-a face cu o valență *electrochimică* sau *electrovalență*. Se numește *electrovalență pozitivă* numărul de sarcini pozitive purtate de un atom sau grupă de atomi (ion sau radical) sau cu alte cuvinte, numărul de electroni pierduți de atomul sau grupa de atomi respectivă. Astfel în clorura de potasiu, ionul de potasiu este monovalent pozitiv. Se numește *electrovalență negativă*, numărul de sarcini negative purtate de un atom sau grupă de atomi (ion sau radical) sau cu alte cuvinte numărul de electroni cîștigați de atomul sau grupa de atomi respectivă. În clorura de potasiu, ionul clor este monovalent negativ. Cei mai mulți compuși anorganici fac parte din această categorie. Întrucît electronii nu pot exista liberi în soluție, înseamnă că unii atomi au tendința de a pierde electroni (metale) și alții de a capta (nemetale).

O altă interacțiune, de natură diferită de precedenta se întîlnește între atomii de același fel, care își pun în comun cîte un electron. Un dublet de electroni (numiți participanți) realizează o legătură între doi atomi, numită *covalență* sau *legătură covalentă*. Astfel de legături fac în general obiectul chimiei organice, al chimiei compușilor coordinativi etc. După numărul de dublete puse în comun, se deosebesc legătură dublă, triplă. Un dublet pus în comun între doi atomi diferiți le conferă acestora valența unu ; două dublete, valența doi etc. De exemplu în acidul clorhidric HCl, clorul este monovalent negativ, în molecula de clor Cl_2 este zerovalent, în acidul hipocloros monovalent pozitiv, în acidul cloros trivalent pozitiv,

[1]) Prescurtare pentru dipiridil.

în acidul cloric pentavalent pozitiv şi în acidul percloric heptavalent pozitiv. Atunci cînd dubletul provine de la un singur atom, legătura se numeşte *covalentă coordinativă*. *Valenţa secundară* definită de A. Werner se referă la capacitatea unor combinaţii simple saturate din punct de vedere al teoriei clasice a valenţei, $Fe(CN)_2$, $Fe(CN)_3$ etc. de a forma combinaţii complexe $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN_6)]$ etc. Se admite că primele combinaţii posedă un rest de valenţă, o valenţă secundară, care se realizează prin perechea de electroni pe care un atom, ion (CN^-) sau moleculă (donor) îi poate pune în comun cu alt atom sau ion (Fe^{2+}, Fe^{3+}) (acceptor).

Numere de oxidare ale atomilor. *Numărul de oxidare al unui atom* reprezintă sarcina electrică pe care atomul dintr-un compus ar avea-o dacă electronii ar fi atribuiţi atomilor într-un anumit fel. Atribuirea electronilor diferiţilor atomi dintr-un compus poate fi arbitrară (formală). Numărul de oxidare al unui ion monoatomic este egal cu sarcina sa electrică. Un atom într-o substanţă elementară are numărul de oxidare zero. Într-un compus covalent de structură cunoscută, numărul de oxidare se calculează atribuind dubletul participant atomului celui mai electronegativ. Numărul de oxidare al unui atom dintr-un compus covalent de structură necunoscută se calculează atribuind celorlalţi atomi numerele de oxidare cele mai judicioase. Se ştie de exemplu că permanganatul de potasiu $KMnO_4$ $[K^+Mn^{7+}(O^{2-})_4]$ este un derivat al manganului heptavalent, dar nu se ştie dacă în compus există în adevăr un ion Mn^{7+}. Se spune că valenţa 7 (şapte), numărul de oxidare şapte atribuit manganului, care rezultă şi din motive de echilibrare a sarcinilor, este formală. La fel, în oxidul de azot NO se atribuie în mod obişnuit două sarcini oxigenului şi rezultă că azotul este divalent fără ca aceasta să dea informaţii asupra distribuţiei sarcinilor în compusul respectiv. Deci, unele elemente în anumite combinaţii, nu poartă unităţile de sarcini calculate pe baza teoriei clasice a valenţei. În acest sens, este vorba de valenţă formală sau număr de oxidare.

Tipuri de formule chimice. O combinaţie chimică se poate reprezenta printr-o formulă chimică.

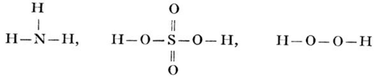
Formula chimică are un aspect calitativ, întrucît arată speciile de atomi din care este formată molecula şi un aspect cantitativ întrucît indică raportul de combinare în greutate al atomilor. Formula care arată numai natura atomilor unei combinaţii şi rapoartele lor de combinare se numeşte *formulă empirică* sau *brută*.

Uneori, substanţe cu aceeaşi formulă empirică se deosebesc prin masa moleculară sau prin structura moleculelor. Formula care arată ce fel de atomi şi cîţi atomi din fiecare element intră în moleculă se numeşte *formulă moleculară*. Formulele empirice şi moleculare care indică cu ajutorul simbolurilor chimice compoziţia calitativă şi cantitativă a unei substanţe se mai numesc *formule chimice*.

Folosirea liniuţei de valenţă (care reprezintă doi electroni) în cazul combinaţiilor covalente permite să se arate şi modul de legare a atomilor

în moleculă. Formulele care indică compoziția moleculară a unei substanțe și legăturile atomice caracteristice, se numesc *formule de constituție*. De exemplu $CH_3 - COOH$, $C_6H_5 - OH$.

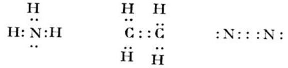
Formulele care indică modul în care se leagă toți atomii dintr-o moleculă cu liniuțe de valență se numesc *formule de structură*. De exemplu :



amoniac acid sulfuric apă oxigenată

Formulele de structură nu trebuie confundate cu *formulele spațiale* care indică aranjarea în spațiu a atomilor unui compus chimic.

Formula chimică în care electronii atomilor unei molecule din stratul exterior de valență sînt reprezentați prin puncte, se numește *formulă electronică*. O legătură simplă covalentă se reprezintă prin doi electroni între doi atomi (legătură bielectronică bicentrică), o legătură dublă prin patru electroni și una triplă prin șase electroni. De exemplu :



amoniac etilenă diazot

Repartiția electronilor într-o moleculă nu este o problemă simplă.

Nomenclatura combinațiilor chimice. O preocupare permanentă a chimiei se referă la modul în care trebuie denumite combinațiile chimice. Există tendința de a denumi aceste combinații într-un mod rațional, care să sugereze imediat formula brută și eventual unele proprietăți importante ale moleculei caracterizate de anumite grupe de atomi.

Elementele se citesc în mod obișnuit și în mod rațional. Astfel H se numește în mod comun hidrogen și rațional monohidrogen. Molecula O_2 se citește obișnuit oxigen și rațional dioxigen. Se recomandă anumite simboluri pentru elementele cu mai multe simboluri (Ar pentru argon, Xe pentru xenon, Lu pentru lutețiu). Se recomandă denumirile de nemetal, lantanide, actinide, transuranice etc.

În formule se scriu întîi elementele cele mai electropozitive. Acizilor neoxigenați binari li se adaugă terminația hidric la numele elementului. Se numesc oxizi ai unui cation monovalent compușii cu formula M_2O, peroxizi compușii cu formula M_2O_2 și hiperoxizi cei cu formula MO_2.

Indicarea valenței se face evitînd terminațiile os, ic sau prefixele proto, sescvi, bi, deuto etc. confuze. Compoziția stoechiometrică se indică prin cuvîntul grecesc di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa. De exemplu, P_2O_5 se citește pentaoxid de difosfor, iar P_4O_{10} se citește decaoxid de tetrafosfor sau se dă numai formula. O combinație ca $HgCl_2$ se citește : clorură de mercur divalent, sau diclorură de mercur.

Cationii unei săruri se citesc în ordinea electropozitivității.

Astfel $KHCO_3$ se citește carbonat de potasiu și hidrogen (sau carbonat acid de potasiu), $KNaCO_3$ carbonat de potasiu și sodiu etc. Se exclude denumirea bi (bicarbonat). În formule, cationii se indică în ordinea creșterii valenței, iar cei cu aceeași valență în ordinea descreșterii numărului atomic, de exemplu $TlNa(NO_3)_2$. O citire rațională consecventă a sărurilor s-ar face indicînd exact numărul de atomi. Astfel sulfatul de sodiu Na_2SO_4 s-ar putea citi tetraoxisulfatul de disodiu.

Se folosește denumirea de ortoacid pentru starea cea mai înaltă de hidroxilare și piro- și meta- pentru derivații ortoacizilor. Înlocuirea oxigenului cu sulful în oxiacizi dă naștere la tioacizi. Sărurile acizilor terminați în „hidric" se termină „ură", ale celor terminați în „ic" se termină în „at" și ale celor terminați în „os" se termină în „it". Pentru săruri complicate se dă formula.

Sărurile bazice conțin în moleculă grupa hidroxil și se numesc hidroxi-săruri. De exemplu $Pb(OH)(NO_3)$ se numește hidroxiazotat de plumb. Sărurile care conțin oxigen în moleculă se numesc oxi-săruri. De exemplu SbOCl se numește oxi-clorură de antimoniu sau clorură de antimonil. Hidroxizii sînt monobazici, di-și tribazici, de exemplu $Fe(OH)_3$ care se citește hidroxid de fier (III) este un hidroxid tribazic. Hidrații sau sărurile hidratate se citesc de exemplu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — sulfat de cupru pentahidrat, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ — hidroxid de stronțiu octahidrat, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ — sulfat de magneziu heptahidrat etc. Cînd moleculele de apă fac parte dintr-o combinație complexă, combinația se numește aquo. Nu se citesc hidrogenii neionizabili; de exemplu: Na_2HPO_3 — fosfit disodic etc. Unii ioni au denumiri speciale: NH_4^+ — ioni de amoniu, UO_2^{2+} — ioni de uranil, NO^+ — ioni de nitrozil, $(PR_4)^+$ — ioni de fosfoniu etc. (tabelul 22). Unii ioni poliatomici au numiri speciale:

Tabelul 22. **Denumiri ale unor ioni și radicali**

Atomul sau grupa	Denumirea				
	Stare neutră	Stări de cation sau radical cationic	În stare de anion	În stare de ligand	Ca prefix pentru un substituent în compuși organici
H	monohidrogen	hidrogen	hidrură	hidruro	—
Cl	monoclor	clor	clorură	cloro	clor
ClO_2	dioxid de clor	cloril	clorit	clorito	
OH	hidroxil		hidroxid	hidroxo	hidroxi
N_3	—	—	azotură	azotură	
NH	—	—	imidură	imido	imino
NH_2			amidură	amido	amino
NO	oxid de azot	nitrosil	—	nitrosilo	nitroso
NO_2	dioxid de azot	nitroil	—	nitro	nitro
ONO	—	—	nitril	nitrito	—
CO	oxid de carbon	carbonil	—	carbonilo	carbonil
CN	—	cianogen	cianură	ciano	ciano
OCN	—	—	cianat	cianato	cianato
SCN	—	—	tiocianat	tiocianato și izotiocianato	tiocianato și izotiocianato

OH^- — ioni de hidroxid, O_2^{2-} — ioni de peroxid, O_2^- — ioni de hiperoxid, S_2^{2-} — ioni de disulfură etc. Ionii sărurilor acide se citesc astfel : HS^- — — ioni de sulfură acidă, HO_2^- ioni de hidrogeno-peroxid, HSO_4^- — ioni de hidrogeno-sulfat, $H_2PO_4^-$ — ioni de dihidrogeno-fosfat etc.

Calcule stoechiometrice. Legile de bază ale chimiei, legile gazelor și celelalte noțiuni dezvoltate anterior permit să se calculeze cantitățile substanțelor care intră într-o reacție sau ale celor ce rezultă din reacție. J. B. Richter a folosit un calcul cu ajutorul căruia se poate determina un echivalent al unui element atunci cînd se cunoaște echivalentul unui alt element. Aceste calcule au fost numite de Richter, *stoechiometrice* (*stoiheion*=element, *metron*=măsură în limba greacă).

Calculul echivalenților. Cunoscînd faptul că la analiza acidului clorhidric se obține 2,74% hidrogen și 97,26 % clor, să se determine echivalentul clorului. Cunoscînd relația care arată că raportul echivalenților este egal cu raportul maselor; se poate calcula echivalentul clorului :

$$E_{Cl} = E_H \frac{m_{Cl}\ \%}{m_H\ \%} = 1 \frac{97{,}26}{2{,}74} = 35{,}5$$

Această relație rezultă dintr-o regulă de trei simplă : dacă 97,26 g clor se combină cu 2,74 g hidrogen atunci x g clor se combină cu 1 g hidrogen.

Calcule în sinteza chimică. Calculele stoechiometrice se mai folosesc și în sintezele chimice. De exemplu cîți litri de hidrogen, măsurați în condiții normale, sînt necesari pentru ca prin ardere în aer să se obțină 350 g apă?

Arzînd hidrogenul în aer are loc reacția :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Deci 2 mol hidrogen corespund la 2 mol apă. Ce cantitate de hidrogen este necesară pentru a obține 350 g apă? Aceasta revine la a scrie relația :

$$\frac{36}{350} = \frac{4}{x} \text{ deci } x = \frac{350 \cdot 4}{36} = 38{,}88 \text{ g hidrogen}$$

Ținînd seama că 1 mol hidrogen (2 g) ocupă la 0°C și 760 mm Hg 22,41 l, atunci 38,88 g hidrogen vor ocupa volumul x.

$$\frac{2}{38{,}88} = \frac{22{,}41}{x} \text{ de unde } x = \frac{38{,}88 \cdot 22{,}41}{2} = 435{,}61 \text{ l}H_2$$

Stoechiometria în analiza chimică. Pentru exemplificare se analizează o soluție care conține $BaCl_2$. Se precipită complet bariul cu ajutorul acidului sulfuric. După filtrare, spălare, uscare și calcinare se cîntărește precipitatul de sulfat de bariu. Se admite că s-a cîn-

tărit o cantitate de $BaSO_4$ egală cu 0,1264 g. Se cere conținutul în bariu al soluției. Are loc reacția:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Se observă că la 1 mol $BaSO_4$ corespunde 1 mol $BaCl_2$. La cantitatea de 0,1264 g $BaSO_4$ corespunde o cantitate x de $BaCl_2$. Deci se poate scrie relația:

$$\frac{x}{0{,}1264} = \frac{\text{masa } BaCl_2}{\text{masa } BaSO_4} = \frac{208{,}246}{233{,}4}$$

de unde:

$$x = \frac{0{,}1264 \cdot 208{,}246}{233{,}4} = 0{,}1128 \text{ g } BaCl_2$$

O moleculă-gram de $BaCl_2$ corespunde la un atom-gram de bariu. Cantității 0,1128 g $BaCl_2$ îi corespund x g bariu:

$$\frac{x}{0{,}1128} = \frac{137{,}24}{208{,}246} \text{ deci } x = \frac{0{,}1128 \cdot 137{,}34}{204{,}246} = 0{,}0758$$

C a l c u l u l   f o r m u l e l o r   c h i m i c e. În primul rînd trebuie să se stabilească prin analiza calitativă care sînt elementele din care este compusă substanța, apoi prin analiză cantitativă trebuie să se determine compoziția procentuală a elementelor din care este compusă substanța. Împărțind aceste procente la masele atomice respective se obține numărul de atomi-gram ai acestor elemente. Raportînd aceste numere la cel mai mic dintre ele se obțin numere întregi, sau aproape întregi, care sînt tocmai indicii atomilor din formula chimică a substanței analizate.

Exemplul 1. Să se determine formula unui compus care conține sodiu, carbon și oxigen, pentru care la analiza cantitativă a unei probe de 0,1534 g se obțin următoarele valori: Na :0,0665 g; C : 0,0174 g și O : 0,0695 g. Se notează formula empirică astfel: $Na_xC_yO_z$. Aceste valori se transformă în procente pe baza următorului raționament:

Dacă 0,1534 g conțin 0,0665 g Na atunci 100 g conțin x g Na.

Se obține relația:

$$\frac{x}{100} = \frac{0{,}0665}{0{,}1534} \text{ sau}$$

$$x = \frac{100 \cdot 0{,}0665}{0{,}1534} = 43{,}3\% \text{ sodiu în substanța analizată.}$$

Analog se obține pentru carbon 11,3 % și pentru oxigen 45,4%. Împărțind procentele la masele atomice respective, se obține numărul de atomi-gram ai elementelor din substanța a cărei formulă empirică trebuie stabilită. Pentru sodiu se obține: 43,3 :22,99 = 1,88, pentru carbon 0,94, iar pentru oxigen 2,83. Împărțind aceste cifre la cel mai mic dintre ele se obțin indicii atomilor din formula chimică: $x = 2$, $y = 1$, $z = 3$. În concluzie, formula empirică a substanței analizate este Na_2CO_3.

Exemplul 2. Prin arderea a 2,66 g dintr-o substanţă s-au obţinut 1,54 g dioxid de carbon şi 4,48 g dioxid de sulf.

În afară de carbon şi sulf, în compoziţia substanţei ar putea să intre şi oxigen. Pentru a determina formula cea mai simplă trebuie să se determine raportul în greutate al elementelor componente. Se calculează cîte grame de carbon sînt conţinute în 1,54 g CO_2. Valoarea găsită este şi conţinutul carbonului în cele 2,66 g substanţă, supusă arderii. Molecula-gram de CO_2 cîntăreşte 44 g şi conţine 12 g carbon. Cantitatea de carbon x conţinută în 1,54 g CO_2 este dată de rapoartele $44:12 = 1{,}54\ x$, de unde $x = 0{,}42$ g. Analog, se găseşte că cele 4,48 g SO_2 conţin 2,24 g sulf. Deci din 2,66 g substanţă supuse arderii, 0,42 g sînt carbon şi 2,24 g sînt sulf. Întrucît suma acestora este exact 2,66 g înseamnă că substanţa arsă constă numai din carbon şi sulf. Raportul dintre numărul atomilor de carbon şi sulf din molecula supusă arderii este dat de rapoartele:

$$x:y = (0{,}42:12) : (2{,}24:32) = 0{,}035 : 0{,}070 = 1:2.$$

Deci, cea mai simplă formulă a substanţei este: CS_2.

8

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

La începutul secolului al XIX-lea, numărul elementelor cunoscute era destul de mare. Se naşte deci necesitatea unei clasificări. L. I. Thénard clasifică (1831) elementele, ţinînd seama de comportarea lor faţă de oxigen, acceptînd şi clasificarea lui G. de Morveau în metale şi nemetale.

J. I. Berzelius (1819) acceptă clasificarea de mai sus, şi avînd în vedereteoria sa electrochimică, a clasificat elementele în electropozitive şi electronegative. Hidrogenul, fiind considerat neutru, ocupa poziţia de mijloc. La un capăt se găsea oxigenul, cel mai electronegativ element, iar la celălalt capăt, potasiul, cel mai electropozitiv.

J. B. Dumas clasifică elementele după comportarea faţă de hidrogen şi stabileşte un sistem care se aseamănă cu cel de astăzi. El clasifică elementele nemetalice (1835) în mai multe grupe: prima grupă (fluor, clor, brom, iod) sînt elemente la care 1/2 atom se combină cu 1/2 atom de hidrogen pentru a da 1 atom de acid; a doua grupă (oxigen, sulf, seleniu), a treia grupă (azot, fosfor, arsen) şi a patra grupă (bor, siliciu, carbon).

J. W. Döbereiner (1817) a observat că există o corelaţie între proprietăţile elementelor, astfel încît ele pot fi aranjate în grupe numite triade şi de asemenea a atras atenţia asupra posibilităţii de calculare a masei atomice a elementului din mijlocul triadei, ca medie aritmetică a celor extreme. Triadele sale sînt:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Masa atomică a sodiului este de exemplu:

$$m_{Na} = \frac{m_{Li} + m_K}{2} = \frac{7+39}{2} = 23.$$

Diferenţa maselor atomice dintr-o triadă este aproape constantă. Se observă că elementele din ultima şi din prima triadă, cele din a doua şi a patra se comportă analog faţă de hidrogen, respectiv oxigen, în sensul că un element din combinaţiile respective cu hidrogenul şi oxigenul poate

fi înlocuit de același număr de atomi ai elementelor de aceeași triadă. J. B. Dumas și Lenssen (1857) au indicat circa 20 triade și au arătat că elementele de la mijlocul triadei au proprietăți intermediare față de celelalte două.

În același an, W. Odling (1829 — 1921) profesor la Oxford, a grupat elementele cunoscute, dar folosind masele atomice ale lui Berzelius, nu a putut observa periodicitatea proprietăților fizice și chimice.

A. E. B. de Chancourtois (1863) a așezat elementele în ordinea crescîndă a maselor atomice pe o linie în formă de spirală, în jurul unui cilindru. Elementele cu proprietăți asemănătoare erau așezate unele sub altele. Aranjamentul acesta reprezenta prima formă a periodicității elementelor. Fiecare perioadă se termina după 16 elemente.

J. A. R. Newlands, între anii 1863 și 1866 clasifică elementele chimice în ordinea maselor atomice și observă că după al optulea element se repetă proprietățile primului. În acest fel se conturează ideea că proprietățile chimice sînt funcție periodică de masa atomică a elementelor. Apare astfel regula octavelor care se aplică numai la elementele mai ușoare. În sistemul lui Newlands (tabelul 23) există uneori cîte două elemente pe același loc. Periodicitatea nu se respectă în tot sistemul și unele elemente sînt așezate în locuri nepotrivite. Numerotarea consecutivă blochează posibilitatea de a descoperi noi elemente.

Tabelul 23. **Octavele lui Newlands**

Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul
1	H	8	F	15	Cl	22	Co și Ni	29	Br
2	Li	9	Na	16	K	23	Cu	30	Rb
3	Be	10	Mg	17	Ca	24	Zn	31	Sr
4	B	11	Al	18	Cr	25	Y	32	Ce și La
5	C	12	Si	19	Ti	26	In	33	Zr
6	N	13	P	20	Mn	27	As	34	Bi și Mo
7	O	14	S	21	Fe	28	Se	35	Rh și Ru

În anul 1864 Lothar Meyer a construit șase grupe de elemente bine concretizate (tabelul 24). Atît Meyer cît și Odling bănuiau existența unei regularități între masele atomice ale elementelor care trebuia să depindă de o lege necunoscută.

Tabelul 24. **Grupele lui Meyer**

—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	(Tl)	—

Legea periodicității a fost descoperită de D. I. Mendeleev (1869) și poartă numele de *clasificarea periodică a elementelor*. F. Soddy

a propus o clasificare elicoidală, W. D. H a r k i n s a propus una sub formă de elice în spaţiu cu pas variabil, H. E r d m a n n şi K ö t h e r sub forma unei spirale tăiată de 10 diametre (elementele asemănătoare se găsesc aşezate pe aceeaşi rază). G. O d d o (1920 — 1931) acceptă clasificarea lui Mendeleev, dar separă metalele de nemetale pentru scopuri didactice. O. M. C o r b i r o a introdus criterii nechimice.

D. I. M e n d e l e e v a ajuns la concluzia că proprietăţile elementelor depind de masa lor atomică. Pe baza tabelului său, Mendeleev a putut afirma : „Proprietăţile elementelor sînt funcţie periodică de masa atomică" (legea periodicităţii). Se consideră astăzi numărul de ordine sau numărul atomic (numărul sarcinilor pozitive din nucleu) drept criteriu mai just de clasificare. Forma actuală a sistemului periodic (tabelul 25) conţine un aranjament orizontal al elementelor, spre deosebire de primul tabel al lui Mendeleev care era vertical.

Formarea sistemului periodic al elementelor. Criteriile pentru clasificarea elementelor sînt : numărul atomic, proprietăţile chimice şi unele proprietăţi fizice. Se scriu deci elementele pe un şir orizontal în ordinea numărului atomic, ţinînd seamă de proprietăţile lor. Cînd un element prezintă proprietăţi analoge cu altul anterior, se aşază sub primul. Primul element este hidrogenul H cu numărul atomic 1, al doilea , heliul He cu numărul atomic 2. Acesta este total diferit de primul. Următorul element, litiul Li cu numărul atomic 3 se aseamănă cu hidrogenul fiind un element electropozitiv monovalent. Elementele următoare, pînă la neon nu se mai aseamănă cu heliul. Deci neonul Ne, cu numărul atomic 10, trebuie aşezat sub heliu. Prima perioadă este formată numai din două elemente (H şi He). Aceasta constituie prima porioadă scurtă. A doua perioadă este formată din opt elemente.

Sodiul Na, cu numărul atomic 11, se aseamănă cu litiul, deci se va aşeza sub litiu ; argonul se aseamănă cu neonul, deci se va aşeza sub neon, potasiul se aseamănă cu sodiul, deci se va aşeza sub sodiu etc. Celelalte elemente care se aşază unele sub altele se aseamănă prin proprietăţile lor (tabelul 26). De exemplu, litiul se aseamănă cu sodiul şi potasiul, deoarece formează oxizi de acelaşi tip : Li_2O, Na_2O, K_2O. Magneziul se aseamănă cu beriliul şi calciul deoarece formează oxizi de acelaşi tip : BeO, MgO, CaO. Procedînd în acest mod, în continuare se ajunge la forma lungă a sistemului periodic propusă de A. W e r n e r (1905).

Tabelul 26. **Formarea sistemului periodic**

Perioada	Grupa							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
Perioada 1	H(1)							He(4)
Perioada 2	Li(7)	Be(9)	B(11)	C(12)	N(14)	O(16)	F(19)	Ne(20)
Perioada 3	Na(23)	Mg(24)	Al(27)	Si(28)	P(31)	S(32)	Cl(35,5)	Ar(40)
Perioada 4	K(39)							

Tabelul 27. **Forma lungă a sistemului periodic al elementelor** (A. Werner)

Grupa	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1	1H															2He
2	3 Li	4 Be									5B	6C	7N	8 O	9F	10Ne
3	11 Na	12 Mg									13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21 Sc	22 Ti	23V	24 Cr	25Mn	26Fe 27Co 28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37 Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru 45Rh 46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57—71 Lantanide	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os 77Ir 78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89-103 Actinide													

Nemetale [ ] Metalele sînt neîncadrate.

Numărul de ordine Simobolul Masa atomică	33 As 74,91	5 18 8 2	Straturile electronice

Tabelul 25. **Sistemul periodic**

Perioada	Rindul	Straturile electronice	I a	I b	II a	II b	III b	III a	IV b	IV a	V b
1	I	*K*	1 H 1,007897	1							
2	II	*L* *K*	3 Li 6,939	1 2	4 Be 9,102	2 2	3 2	5 B 10,811	4 2	6 C 12,011	5 2
3	III	*M* *L* *K*	11 Na 22,9898	1 8 2	12 Mg 24,312	2 8 2	3 8 2	13 Al 26,98	4 8 2	5 Si 28,09	5 8 2
4	IV	*N* *M* *L* *K*	19 K 39,102	1 8 8 2	20 Ca 40,08	2 8 8 2	21 Sc 44,96	2 9 8 2	22 Ti 47,90	2 10 8 2	23 V 50,
	V	*N* *M* *L* *K*	1 18 8 2	29 Cu 63,54	2 18 8 2	30 Zn 65,37	3 18 8 2	31 Ga 69,72	4 18 8 2	32 Ge 72,59	5 18 8 2
5	VI	*O* *N* *M* *L* *K*	37 Rb 85,47	1 8 18 8 2	38 Sr 87,62	2 18 18 8 2	39 Y 88,91	2 9 18 8 2	40 Zr 91,22	2 10 18 8 2	41 Nb 92,
	VII	*O* *N* *M* *L* *K*	1 18 18 8 2	47 Ag 107,870	2 18 18 8 2	48 Cd 112,40	3 18 18 8 2	49 In 114,82	4 18 18 8 2	50 Sn 118,69	5 18 18 8 2
6	VIII	*P* *O* *N* *M* *L* *K*	55 Cs 132,91	1 8 18 18 8 2	56 Ba 137,34	2 8 18 18 8 2	57 La* 138,91	2 9 18 18 8 2	72 Hf 178,49	2 10 32 18 8 2	73 Ta 180,
	IX	*P* *O* *N* *M* *L* *K*	1 18 32 18 8 2	79 Au 197,97	2 18 32 18 8 2	80 Hg 200,59	3 18 32 18 8 2	81 Ti 204,37	4 18 32 18 8 2	82 Pb 207,19	5 18 32 18 8 2
7	X	*Q* *P* *O* *N* *M* *L* *K*	87 Fr [223]	1 8 18 32 18 8 2	88 Ra [226]	2 8 18 32 18 8 2	89 Ac** 227	2 9 18 32 18 8 2		(Th)	(Pa

*** LANTANIDE (58—71)**

58 Ce 140,12	2 8 20 18 8 2	59 Pr 140,907	2 8 21 18 8 2	60 Nd 144,24	2 8 22 18 8 2	61 Pm [147]	2 8 23 18 8 2	62 Sm 150,35	2 8 24 18 8 2	63 Eu 151,96	2 8 25 18 8 2	64 Gd 158,25	2 9 25 18 8 2	65 Tb 15,92

**** ACTINIDE (90—103)**

90 Th 232,04	2 10 18 32 18 8 2	19 Pa [231]	2 9 20 32 18 8 2	92 U 238,03	2 9 21 32 18 8 2	93 Np [237]	2 8 23 32 18 8 2	94 Pu [242]	2 8 24 32 18 8 2	96 Am [243]	2 8 25 32 18 8 2	96 Cm [247]	2 9 25 32 18 8 2	97 Bk [249]

În paranteze drepte sînt indicate numerele de masă ale celor mai stabili izotopi

belul 25. **Sistemul periodic al elementelor după D. I. Mendeleev**

	GRUPELE ELEMENTELOR											
	IV		V		VI		VII		VIII			0
	b	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*				*a*
								(H)				2 He 4,003 2
811	4 2	6 C 12,011	5 2	7 N 14,007	6 2	8 0 15,9994	7 2	9 F 18,998				10 Ne 8 20,183 2
l 98	4 8 2	5 Si 28,09	5 8 2	15 P 30,974	6 8 2	16 S 32,064	7 8 2	17 Cl 35,453				18 8 Ar 8 39,994 2
	22 Ti 47,90	2 10 8 2	23 V 50,94	2 11 8 2	24 Cr 52,00	1 13 8 2	25 Mn 54,94	2 13 8 2	26 Fe 55,85 2 14 8 2	27 Co 58,93 2 15 8 2	28 Ni 58,71 2 16 8 2	
72	4 18 8 2	32 Ge 72,59	5 18 8 2	18 As 74,92	6 18 8 2	34 Se 78,96	7 18 8 2	35 Br 79,909				36 8 18 Kr 8 83,80 2
	40 Zr 91,22	2 10 18 8 2	41 Nb 92,91	1 12 18 8 2	42 Mo 95,94	1 13 18 8 2	43 Tc [99]	2 13 18 8 2	44 Ru 101,1 1 15 18 8 2	45 Rh 102,91 1 16 18 8 2	46 Pd 106,4 0 18 18 8 2	
82	4 18 18 8 2	50 Sn 118,69	5 18 18 8 2	51 Sb 121,75	6 18 18 8 2	52 Te 127,60	7 18 18 8 2	53 I 126,90				8 54 18 18 Xe 8 131,30 2
	72 Hf 178,49	2 10 32 18 8 2	73 Ta 180,95	2 11 32 18 8 2	74 W 183,85	2 12 32 18 8 2	75 Re 186,23	2 13 32 18 8 2	76 Os 190,2 2 14 32 18 8 2	77 Ir 192,2 2 15 32 18 8 2	78 Pt 195,09 1 17 32 18 8 2	
1 i 37	4 18 32 18 8 2	82 Pb 207,19	5 18 32 18 8 2	83 Bi 209,8	6 18 32 18 8 2	84 Po [210]	7 18 32 18 8 2	85 At [210				8 86 18 32 Rn 18 [222] 8 2
		(Th)	(Pa)		(U)							

2 8 5 8 8 2	64 Gd 158,25 2 9 25 18 8 2	65 Tb 15,92 2 8 27 18 8 2	66 D 162,50 2 8 28 18 8 2	67 Ho 164,93 2 8 28 18 8 2	68 Er 167,26 2 8 30 18 8 2	69 Tm 168,93 2 8 31 18 8 2	70 Yb 173,04 2 8 32 18 8 2	71 Lu 174,97 2 9 32 18 8 2
2 8 25 32 18 8 2	96 Cm [247] 2 9 25 32 18 8 2	97 Bk [249] 2 8 27 32 18 8 2	98 Cf [251] 2 8 28 32 18 8 2	99 Es [254] 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm [253] 2 8 30 32 18 8 2	101 Md [256] 2 8 32 32 18 8 2	102 No [255]	103 Lw [257] 2 8 32 32 18 8 2

i

Elementele chimice se grupează în şapte rînduri orizontale numite perioade şi nouă grupe, adică coloane verticale (tabelul 27), dacă se consideră în aceeaşi coloană subgrupele notate cu *a* şi *b*.

În tabelul lui Mendeleev, trei perioade sînt scurte (1, 2, 3) în sensul că ele conţin numai cîte un element într-o căsuţă, ceea ce face ca perioada să conţină două sau opt elemente, pe cînd perioadele celelalte (4, 5, 6) sînt perioade lungi, deoarece ele conţin două sau mai multe elemente într-o căsuţă, ceea ce face ca perioada să fie formată din 18 elemente. Numărul elementelor din perioade este dat de regula pătratelor duble ale numerelor naturale (tabelul 28). Numărul elementelor dintr-o perioadă se explică prin construcţia învelişului de electroni al atomului.

Tabelul 28. **Numărul elementelor din diferite perioade**

Numărul perioadei	1	2	3	4	5	6
Numărul elementelor	2	8	8	18	18	32
Regula pătratelor duble	2.1^2	2.2^2	2.2^2	2.3^2	2.3^2	2.4^2

În sistem se disting nouă grupe (coloane sau şiruri verticale) notate cu I la VIII şi 0.

Primele şapte grupe sînt împărţite în nouă subgrupe notate cu *a* şi *b* şi se numesc: *subgrupe principale* cele notate cu *a* şi *subgrupe secundare* cele notate cu *b*. Se mai numesc simplu *grupe* cele notate cu *a* şi *subgrupe* cele notate cu *b*. Grupa a VIII-a are caracter de subgrupă, iar grupa a IX-a, a gazelor rare, se mai numeşte şi grupa 0.

Perioadele 4, 5 şi 6 sînt scrise pe cîte două rînduri (tabelul 25) despărţite printr-o linie punctată şi conţin minimum două elemente într-o căsuţă, un element din subgrupă şi altul din grupă. Între cele două elemente există multe asemănări dar şi deosebiri. Primul şir al perioadelor 4, 5 şi 6 notat cu *b* conţine „elementele tranziţionale". Pentru perioada 4 elementele tranziţionale încep cu elementul scandiu şi se termină la zinc (numerele de ordine 21 — 30). A doua serie de elemente tranziţionale începe cu elementul ytriu şi se termină la cadmiu (numerele de ordine 39 — 48). A treia serie a elementelor tranziţionale începe cu lantanul şi se termină la mercur (numerele de ordine 57 — 80). Această serie este mult mai numeroasă decît celelalte două. Ea înglobează în aceeaşi căsuţă cu lantanul încă 14 elemente cu proprietăţi chimice foarte asemănătoare cu acesta (numerele de ordine 58 — 71), elemente numite „lantanide". Sub lantan, în grupa a III-a, se găseşte actiniul, care este capul de serie al altor 14 elemente (numerele de ordine 90 — 103) care formează „actinidele" şi care se găsesc în aceeaşi căsuţă. Această organizare „anormală" a perioadei a VI-a şi a VII-a decurge din construcţia straturilor de electroni şi nu s-a putut explica în timpul lui Mendeleev.

Hidrogenul ocupă un loc special. În anul 1920, K. M o e r s a descoperit hidrura de litiu HLi care în stare topită poate fi electrolizată. Hidro-

genul migrează la anod (analog halogenilor). Aceasta ar justifica așezarea lui în grupa a VII-a. Gazele rare sînt așezate în unele sisteme înaintea grupei I, iar în altele, în grupa a VIII-a. Primul element din subgrupa principală se aseamănă prin unele proprietăți cu elementul al doilea din grupa imediat următoare, iar al doilea element din subgrupa principală se aseamănă în unele privințe cu primul element din subgrupa secundară. Ultimul element din grupă are proprietăți speciale. Se observă că elementele aflate deasupra și la dreapta unei diagonale ce trece prin B, Si, As, Te, Ru sînt nemetale, iar cele aflate dedesubtul acesteia și la stînga sînt metale.

Proprietățile elementelor sînt de două feluri : periodice și neperiodice. Proprietățile chimice periodice, cele mai importante sînt : valența, caracterul electrochimic, aciditatea, bazicitatea și căldurile de formare.

Proprietăți periodice

Proprietăți chimice periodice. *Valența.* Cea mai caracteristică proprietate chimică a elementelor este valența. Valența unui element, dată de numărul grupei, se manifestă prin formarea unor combinații chimice cu diferite elemente. Valența elementelor față de hidrogen crește de la extremitățile perioadelor către centru. În acest sens, se cunosc combinațiile cu formula generală dată în tabelul 29. Valența elementelor față de oxigen

Tabelul 29. **Formula generală a combinațiilor hidrogenului, fluorului și oxigenului**

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Combinații cu hidrogenul	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—	O
Combinații cu fluorul	RF	RF_2	RF_3	RF_4	RF_5	RF_6	RF_7	RF_8	O
Combinații cu oxigenul	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	O

și fluor crește de la stînga la dreapta în sistem. În combinațiile cu fluorul, elementele își manifestă valența maximă. Valența maximă pozitivă față de fluor și oxigen atinge cifra 8 (OsO_4, OsF_8), pe cînd valența maximă negativă față de hidrogen nu depășește cifra 4. Suma valenței unui element în raport cu hidrogenul și cu oxigenul este egală cu 8 (regula lui R. Abegg — 1904). Valența față de hidrogen pentru elementele din grupele IV la VII se poate calcula scăzînd numărul grupei din cifra 8. Pentru oxigen, aceasta este $8 - 6 = 2$. Regula se aplică elementelor din grupa a patra la a șaptea.

Între elementele monovalente electropozitive și cele monovalente electronegative se găsesc gazele zerovalente, care în condiții obișnuite nu formează combinații.

Numărul valențelor unui element crește uneori în grupă de sus în jos. Elementele grupelor IV — VII pot să manifeste și valențe inferioare,

în afară de cele ce corespund numărului grupei. În tabelul 30 se dau cîteva combinații cu oxigenul ale unor elemente în stări inferioare de valență. Unele metale formează combinații în trepte de valență diferite. De exemplu: $PbCl_4$, $PbCl_2$ sau $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$, MoF_6. Valența pozitivă este caracteristică pentru elementele subgrupelor I — III principale. Valența negativă este caracteristică pentru elementele subgrupelor IV-VII principale. Valența elementelor este în corelație directă cu structura straturilor de electroni.

Tabelul 30. **Combinații ale unor elemente în stări inferioare de valență cu oxigenul**

Perioada	Grupa			
	IV	V	VI	VII
Perioada 2	CO	N_2O_3	SO	F_2O
Perioada 3	SiO	P_2O_3	SeO_2	ClO_2

Electronegativitatea și electropozitivitatea elementelor. Prin electronegativitate se înțelege capacitatea unui atom de a accepta electroni. În sens mai general se înțelege prin electronegativitate tendința atomilor de a forma ioni pozitivi și negativi. În acest fel se exprimă cu un singur termen cele două tendințe ale atomilor (electronegativitate și electropozitivitate) (v.p. 369). Elementele electropozitive (metalele) au tendința de a ceda electroni. Ele se găsesc în partea stîngă și de jos a sistemului periodic. Elementele electronegative (nemetalele), adică cele care au tendința de a accepta electroni se găsesc în partea dreaptă sus a sistemului periodic.

Electopozitivitatea scade deci de la stînga la dreapta în perioadă și crește de sus în jos în grupă, cel mai electropozitiv element fiind franciul. Scăderea electropozitivității în perioadă se explică prin creșterea sarcinii pozitive a nucleului de la stînga la dreapta în perioadă și deci creșterea forței de atracție pe care nucleul o exercită asupra electronilor din învelișurile exterioare. Creșterea electropozitivității în grupă se explică prin faptul că pe măsură ce crește volumul atomilor, forța de atracție a nucleului cu electronii periferici este din ce în ce mai mică și deci aceștia se pot pierde din ce în ce mai ușor. Pe măsură ce electropozitivitatea scade în perioadă, crește electronegativitatea.

Pentru electronegativitate se pot da reguli inverse. De exemplu, electronegativitatea scade în grupă de sus în jos, cel mai electronegativ element fiind fluorul.

Există un paralelism între electronegativitate și căldurile de formare ale unor compuși. Căldura de formare a hidracizilor scade în grupă.

Regulile de mai sus se referă în primul rînd la elementele din subgrupele principale. Subgrupele secundare se comportă uneori contrar acestor prevederi. De exemplu, aurul este mai puțin electropozitiv decît cuprul. Însăși noțiunile de electropozitivitate și electronegativitate sînt relative.

Caracterul acid și bazic. Există un paralelism între electropozitivitate și caracterul bazic pe de o parte, iar pe de altă parte, între electronegati-

vitate şi caracterul acid. Tăria hidroxizilor (gradul de disociere) creşte de sus în jos în grupă şi scade de la stînga la dreapta. Caracterul acid creşte în grupă. Acidul iodhidric este mai tare decît acidul clorhidric. Caracterul acid al combinaţiilor cu hidrogenul creşte de la stînga la dreapta. Elementele din subgrupele secundare nu se supun regularităţilor de mai sus. Majoritatea elementelor de tranziţie apar în mai multe stări de valenţă. Stările inferioare de valenţă corespund unui caracter bazic, pe cînd cele superioare corespund unui caracter acid.

Căldurile de formare. Căldurile de formare, pe legătură, pentru oxizii caracteristici sînt date în fig. 27. Căldurile de formare pentru com-

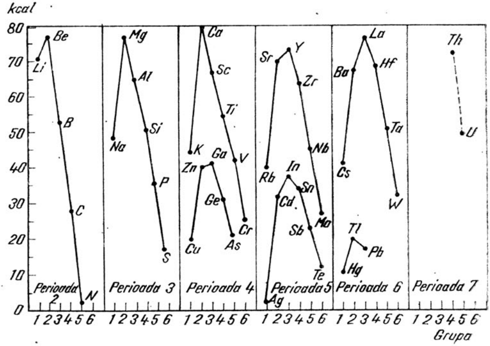


Fig. 27

binaţiile chimice formate cu cationi ce conţin învelişuri exterioare de 18 electroni sau incomplete sînt mai mici decît cele ale cationilor de tipul gazului inert cu aceeaşi sarcină şi rază apropiată. Se observă că este vorba de o proprietate periodică.

Proprietăţi fizice periodice. Din această categorie de proprietăţi se vor analiza: densitatea, volumul atomic, razele atomice, razele ionice, potenţialul de ionizare, punctele de topire şi de fierbere, spectrele optice şi proprietăţile magnetice.

Densitatea. După cum se ştie, densitatea este masa unităţii de volum. Ea este dată de relaţia: $\rho = \frac{m}{v}$, unde m este masa corpului şi v este volumul său.

În fig. 28 se arată variația periodică a densității atomice (număr de atomi pe cm^3) în funcție de numărul atomic, iar în fig. 29, variația densității în funcție de numărul atomic.

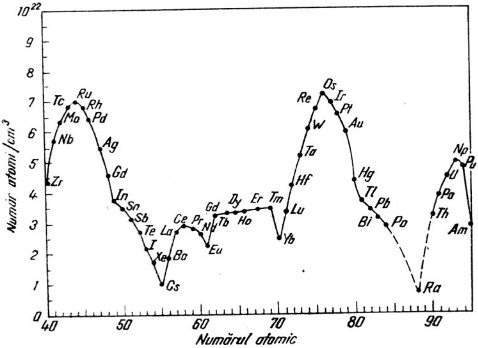


Fig. 28

Volumul atomic. Volumul atomic este și el o funcție periodică de numărul atomic (L o t h a r M e y e r — 1870). Volumul unui atom-gram dintr-un element se numește *volumul atomic*. Volumul atomic se exprimă prin relația :

$$V_{at} = \frac{\text{masa atomică}}{\text{densitate}} \text{ [cm}^3\text{]}.$$

Volumele atomice ale elementelor variază în raport cu numărul atomic (fig. 30). Această mărime reflectă aproximativ volumul real al atomilor pentru că înglobează și spațiul dintre atomi în diferitele stări

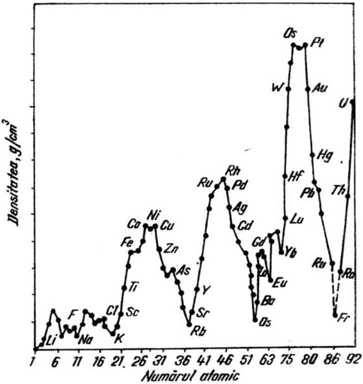


Fig. 29

de agregare la care se măsoară densitatea. Aceasta din urmă variază cu temperatura. Volumele atomice cele mai mari le au metalele alcaline. Mai mici decît acestea sînt volumele atomice ale gazelor rare. Urmează volumele atomice ale metalelor alcalino-pămîntoase, apoi ale halogenilor, ale ele-

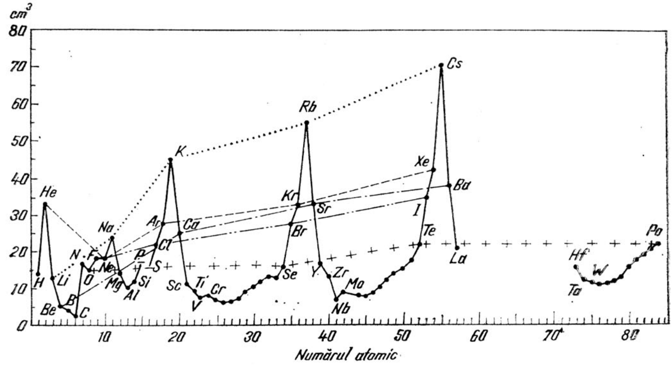


Fig. 30

mentelor din grupa a VI-a etc. În cadrul unei grupe, volumul atomic crește de sus în jos. Elementele de la mijlocul sistemului periodic și mai ales metalele de tranziție au volume atomice mai mici și se îngrămădesc în partea inferioară a curbei.

Raze atomice. O periodicitate analogă o prezintă și razele atomice. Razele atomice variază în funcție de numărul atomic (fig. 31). În aproximația că atomii și ionii sînt sferici, raza lor este o mărime caracteristică. Există un paralelism între raza atomică și volumul atomic, după cum se poate observa din curbele respective. Valori mari ale razelor atomice prezintă elementele alcaline, alcalino-pămîntoase, gazele rare etc. Și în acest caz, metalele tranziționale au raze atomice mici. Între bariu și hafniu se găsesc lantanidele, la care se manifestă o contracție a razelor atomice numită „contracția lantanidelor". Într-o grupă, razele atomice cresc. Aceasta se explică prin adăugarea unor noi straturi electronice.

Razele ionice. Razele ionice diferă de cele atomice. Razele cationilor sînt mai mici decît cele ale atomilor, pentru că aceștia au pierdut electroni. Razele anionilor sînt mai mari decît cele ale atomilor, deoarece aceștia cîștigă electroni care se adaugă pe nivele exterioare contribuind la creșterea volumului ionului. Variația razelor ionice (fig. 32) este o proprietate periodică. Maximumul curbei este ocupat de razele atomilor gazelor

rare. Urmează razele ionilor monovalenţi negativi din grupa a VII-a, apoi ale ionilor divalenţi negativi ai elementelor din grupa a VI-a etc.

Potenţialul de ionizare. Se înţelege prin *potenţial de ionizare* a atomului unui element, tensiunea măsurată în volţi, aplicată unui tub de raze

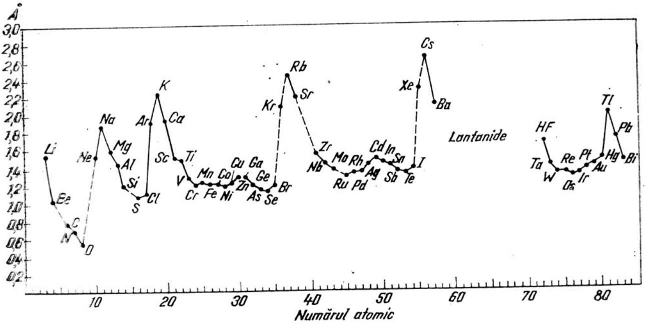


Fig. 31

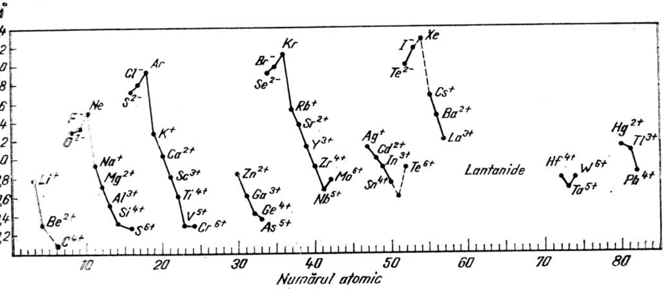


Fig. 32

catodice, care este necesară pentru ca atomul respectiv să piardă un electron. Potenţialul de ionizare al primului electron este funcţie periodică de numărul de ordine (fig. 33). Gazele rare posedă cel mai mare potenţial de ionizare, ceea ce explică inerţia lor chimică. Halogenii avînd mai ales

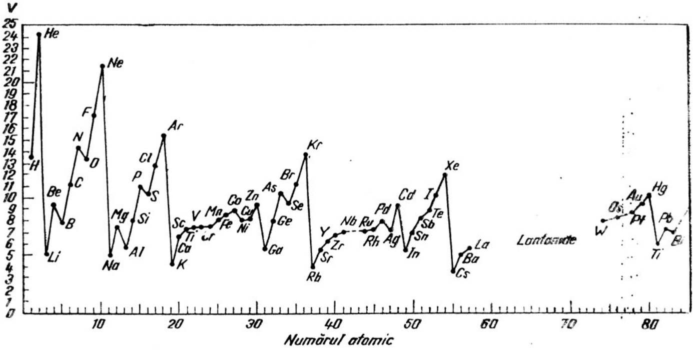


Fig. 33

Tabelul 31. **Punctele de topire ale elementelor**

Elementul	Punctul de topire, °C	Elementul	Punctul de topire, °C	Elementul	Punctul de topire, °C
Aluminiu	659	Iridiu	2 454	Samariu	1 072
Stibiu	630	Potasiu	63	Scandiu	1 397
Arsen	817	Cobalt	1 495	Selen	217
Bariu	710	Cupru	1 084	Argint	961
Beriliu	1 283	Lantan	920	Siliciu	1 415
Plumb	328	Litiu	181	Stronţiu	770
Bor amorf	2 027	Magneziu	650	Tantal	2 997
Cadmiu	321	Mangan	1 314	Telur	450
Cesiu	28,5	Molibden	2 610	Terbiu	1 356
Calciu	850	Sodiu	98	Taliu	304
Ceriu	804	Neodim	1 024	Toriu	1 695
Crom	1 903	Nichel	1 452	Tuliu	1 545
Disprosiu	1 407	Niobiu	2 497	Titan	1 690
Erbiu	1 497	Osmiu	2 700	Uraniu	1 130
Europiu	826	Paladiu	1 550	Vanadiu	1 857
Fier	1 539	Platin	1 770	Bismut	271
Gadoliniu	1 312	Plutoniu	640	Wolfram	3 380
Galiu	29,75	Praseodim	935	Yterbiu	824
Germaniu	937	Mercur	−39	Ytriu	1 490
Aur	1 063	Reniu	3 180	Zinc	420
Hafniu	2 222	Rodiu	1 966	Staniu	232
Holmiu	1 461	Rubidiu	39	Zirconiu	1 852
Indiu	156	Ruteniu	2 427		

afinitate pentru electroni (tendință de a capta electroni, fiind nemetale tipice) urmează după gazele rare. Cel mai mic potențial de ionizare a primului electron este rezervat elementelor alcaline (elemente tipic metalice). Potențialul de ionizare al primului electron al metalelor tranziționale au valori intermediare. Între potențialele de ionizare și reactivitatea chimică există o corelație directă.

Punctele de topire și de fierbere. Distrugerea rețelei cristaline prin topire depinde de forțele de legătură dintre particulele care o formează. Aceste forțe depind de caracteristicile particulelor (volum, sarcină, înveliș electronic). Elementele cu volum atomic mic și valență mare formează cristale în care forțele de legătură (covalentă) sînt foarte mari. În acest sens, carbonul și siliciul au puncte de topire și de fierbere foarte înalte. Elementele cu volum atomic mare interacționează mai slab, iar punctele de topire sînt mai joase. Punctele de topire sînt funcție de numărul atomic (tabelul 31), cu unele excepții. În subgrupele I—IV principale, temperaturile de topire scad cu creșterea numărului atomic, pe cînd în subgrupele IV—VIII principale și în subgrupele secundare cresc cu numărul atomic (fig. 34). În perioade, temperatura de topire crește pînă la grupa a IV-a apoi scade. Temperaturile de fierbere se comportă analog.

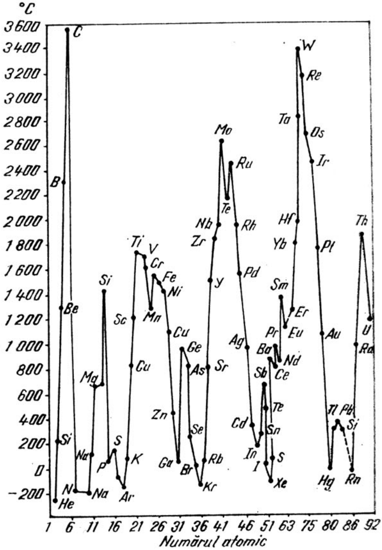


Fig. 34

Spectrele optice. Sediul fenomenelor care produc spectrele optice obișnuite este învelișul exterior al atomilor. Întrucît din modul de construcție al învelișului de electroni al atomilor rezultă aceeași configurație exterioară pentru elementele din aceeași grupă a sistemului periodic,

înseamnă că aceste elemente vor avea spectre optice asemănătoare. Liniile spectrale ale metalelor alcaline sînt formate din dubleți (linii duble), ale metalelor alcalino-pămîntoase din singleți (o singură linie) și tripleți (grup de trei linii), ale celor pămîntoase din dubleți și cuadrupleți etc. Aceste grupe de linii (multipleți) relevă stările energetice ale atomului. Aceste stări energetice ale atomilor se caracterizează prin „termeni spectrali". Termenul spectral reprezintă o mărime proporțională cu energia stării respective. Termenii spectrali ai elementelor succesive în sistem au în mod alternativ multiplicitate pară și impară. Spectrele unui atom cu număr atomic Z, o dată ionizat, sînt egale cu cele ale unui atom cu număr atomic $Z - 1$. Aceste regularități decurg din considerații de mecanică cuantică.

Proprietăți magnetice. Proprietățile magnetice ale atomilor și ale ionilor depind în general de poziția în sistem. Cei mai mulți ioni paramagnetici corespund elementelor din subgrupele secundare sau lantanidelor. Magnetismul atomilor și ionilor se explică cunoscînd structura învelișurilor de electroni ale acestora. Există un paralelism între culoarea ionilor și magnetismul lor. Ionii colorați (ca și paramagnetismul) aparțin elementelor din subgrupele secundare sau din grupa lantanidelor. (R. L a d e n b u r g—1920).

Alte proprietăți, ca duritatea, conductibilitatea termică sau electrică se discută analog.

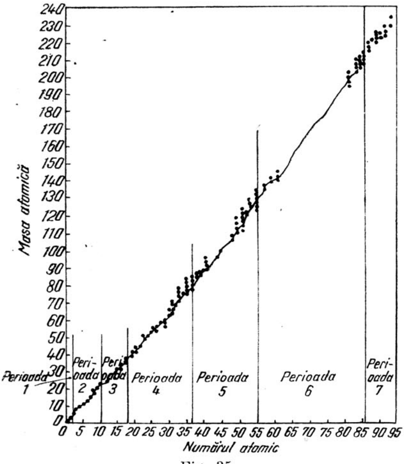


Fig. 35

Proprietăți neperiodice

Masa atomică. Între masa atomică medie a izotopilor unui element luați în proporția în care se găsesc în elementul natural și numărul atomic există o relație monotonă simplă (fig. 35).

Spectrele de raze X. Razele X au fost descoperite de W. C. R o e n t g e n în anul 1895, dar abia în anul 1912 M a x v o n L a u e și W. H.

B r a g g le-a putut măsura lungimea de undă. Razele X se produc prin bombardarea unui anticatod cu raze catodice într-un tub în care s-a făcut vid ($<10^{-3}$ mm Hg). Energia de excitare a electronilor poate ajunge pînă la un milion de electron-volţi (eV). Razele X produc fluorescenţă, acţionează asupra plăcii fotografice şi ionizează gazele. Ele sînt radiaţii electromagnetice analoge luminii obişnuite, dar cu o lungime de undă mult mai mică ($10^{-5} - 10^{-9}$ cm). G. G. S t o k e s şi G. J. S t o n e y (1898) au arătat că sînt de natură electromagnetică, întrucît nu sînt deviate în cîmpuri electrice şi magnetice. Fiind de natură ondulatorie, produc fenomene de interferenţă, polarizare şi de difracţie. Absorbţia razelor X prin diferite materiale, cu apariţia razelor X secundare se explică prin două fenomene. Un fenomen se referă la absorbţia propriu-zisă şi al doilea la difuzia sau împrăştierea razelor X primare ce dă naştere la razele X secundare.

Radiaţia X secundară conţine pe lîngă componenta difuzată — de frecvenţă identică cu cea primară — şi anumite radiaţii caracteristice elementului străbătut, numite radiaţii de fluorescenţă. Acestea coincid ca frecvenţă cu radiaţiile din spectrul X de emisie al elementului. Spectrul de linii (de fluorescenţă) mai intens se suprapune peste fondul continuu (spectrul de difuzie) mai puţin intens. Spectrul continuu este aproape pur la elementele uşoare. Razele X emise de anticatod, caracteristice materialului din care este format acesta, se descompun cu ajutorul unui cristal (care are rolul unei reţele de difracţie) în linii spectrale, care formează spectrul de raze X de emisie. Fiecare linie are o anumită lungime de undă. Liniile constituie grupe, numite serii de raze X, care se notează cu literele K, L, M, etc. iar în cadrul seriilor, liniile se notează cu α, β, γ $\cdots$ Se marchează liniile de exemplu : K_α, L_α etc. ştiind că este vorba de linia α din seria K etc. H. G. J. M o s e l e y (1913) a arătat că rădăcina pătrată a frecvenţei unei linii din spectrul de raze X al unui element este funcţie liniară de numărul atomic Z al elementului din sistemul periodic (legea lui Moseley) :

$$\nu = K(Z - \sigma)^2$$

unde : K este o constantă de proporţionalitate pentru toate seriile spectrului ($2{,}47 \cdot 10^{15}$), iar σ o constantă pentru toate liniile unei serii anumite (pentru seria K, $\sigma = 1$) ;

$\nu = c/\lambda$ este frecvenţa unei vibraţii (c fiind viteza luminii şi λ — lungimea de undă a vibraţiei). Reciproca lungimii de undă $1/\lambda$ se numeşte număr de undă şi este numărul de unde dintr-un centimetru : $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$.

Frecvenţa aceleiaşi linii K_α a unui element este deplasată faţă de aceeaşi linie a elementului următor spre valori mai mici (fig. 36). Frecvenţa liniilor din spectrul de raze X este funcţie monotonă de numărul atomic (fig. 36). Deci, spectrul de raze X nu este o proprietate periodică. Inversiunea Co-Ni (v. p. 160) nu mai apare ca inversiune, dacă se consideră drept

criteriu de clasificare a elementelor numărul de ordine necunoscut de Mendeleev (fig. 37). Prin urmare, clasificarea elementelor trebuie făcută în funcție de numărul atomic Z (număr de ordine) și de proprietățile lor fizice și chimice. Spectrul de raze X al elementelor este același dacă elemen-

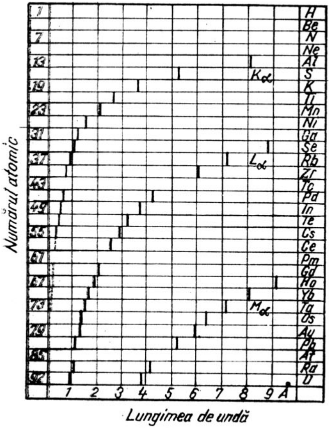


Fig. 36

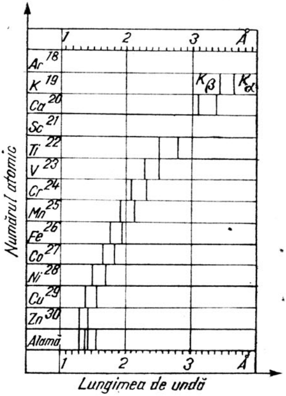


Fig. 37

tul este liber sau sub formă combinată (alama conține toate liniile cuprului și ale zincului) (fig. 37).

Variația lui $\sqrt{\nu}$ a liniei K_α cu numărul atomic Z permite să se determine numărul atomic și locul în sistem al unui element necunoscut (fig. 38). Un element nedescoperit, este semnalat de o distanță dublă între elementele extreme. Astfel s-a tras concluzia că trebuiau descoperite elementele cu numere de ordine corespunzătoare lui Z = 43,61, 75,85 și 87. Pentru unele rămăseseră locuri goale în tabelul lui Mendeleev. Elementul cu numărul de ordine 61 nu putea fi bănuit pe baza sistemului, întrucît fiind un lantanid era încadrat în aceeași căsuță cu lantanidele. Spectrul de raze X îl indică foarte ușor. Inversiunile Co-Ni, Ar-K, Te—I, erau corecte, dacă se consideră drept criteriu de clasificare numărul atomic în locul masei atomice. Prepararea pe cale artificială a elementelor technețiu, promețiu, astatin și franciu au confirmat prevederile spectrului de raze X. O diagramă asemănătoare arată că între hidrogen și heliu nu există

alte elemente. Spectrul de raze X a servit la descoperirea hafniului și reniului. Spectrul de raze X este o metodă calitativă (M. Siegbahn — — 1919) și cantitativă (D. Coster, G. von Hevesy etc.).

Pentru fracțiunea de condensare, vezi radioactivitatea.

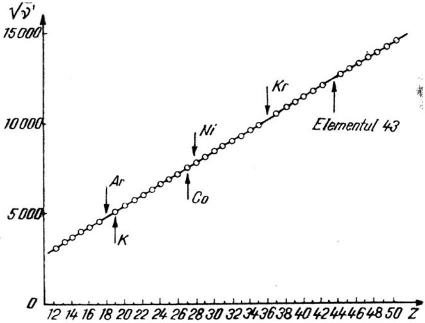


Fig. 38

Utilizările sistemului periodic. Pe lîngă importanța, în sine, a legii periodicității, sistemul periodic a fost utilizat în cercetarea științifică pentru rezolvarea unor importante probleme.

Prevederea unor noi elemente. În unele căsuțe rămase libere, Mendeleev a prevăzut existența unor elemente pe care el le-a numit eka-bor, eka-aluminiu și eka-siliciu, avînd în vedere elementele cele mai apropiate în sistem. Pe baza poziției lor în sistem, Mendeleev a prevăzut apriori unele dintre proprietățile acestora (tabelul 32).

Descoperirea eka-aluminiului, numit galiu de către Lecoq de Boisbaudran, (1875), a eka-siliciului, numit germaniu de către Clemens Winkler (1886) și a eka-borului numit scandiu de către L. F. Nilson și P. T. Cleve au reprezentat un succes al sistemului periodic. Alte elemente prevăzute de Mendeleev au fost descoperite abia după moartea sa. Eka-tantalul (eka-=1) a fost descoperit de Marie Curie în anul 1898 și numit poloniu. Eka-manganul (technețiul) a fost obținut pe cale artificială în anul 1937. Dvimanganul a fost descoperit de Ida și Walter Nodack în anul 1925 și numit reniu.

Determinarea unor mase atomice. Pentru unele elemente nu se cunoștea decît echivalentul lor. Poziția în sistem le definea valența și aceasta permitea stabilirea masei atomice. Paralel cu determinarea masei atomice

Tabelul 32. **Proprietățile eka-siliciului prevăzute și determinate**

Proprietățile eka-siliciului prevăzute de Mendeleev în anul 1870	Proprietățile germaniului determinate de Winkler în anul 1866
Masa atomică, media aritmetică a Si, Sn, Zn, Sc: $\frac{1}{4}(28,1 + 118,7 + 65,37 + 79,0 = 72,8)$	Masa atomică 72,60
Densitatea, media aritmetică a densității celor patru elemente de mai sus = 5,5	Densitatea la 20°, 5,469
Volumul atomic între al Si (13) și al Sn (16), mai apropiat de Si	Volumul atomic 13,4
Un oxid cu formula EsO_2 mai puțin bazic decît SnO_2	GeO_2 nu e bazic ci puțin acid
Densitatea oxidului = 4,7	GeO_2 are $d_{18°C} = 4,703$
EsO_2 este ușor reductibil	GeO_2 se reduce ușor cu H_2 sau C la Ge
Formează tetraclorură $EsCl_4$ lichidă care fierbe sub 100°C și $d = 1,9$	$GeCl_4$ lichid, punct de fierbere 86°C, $d = 1,879$
Cu hidrogenul formează EsH_4 gazoasă, mai stabilă decît SnH_4	GeH_4 punct de fierbere = −90°C
Valența maximă patru	Valența maximă patru

s-a precizat și poziția în sistem pentru unele elemente. Astfel pentru beriliu se cunoștea echivalentul său 4,55. Se presupunea că este trivalent pe baza asemănării cu aluminiul. Admițîndu-se valența 3 rezultă o masă atomică 13,65 care situa beriliul între carbon și azot unde nu existau locuri libere. Cu valența 2, beriliul are o masă atomică 9,10 la care corespunde un loc între litiu și bor, singurul liber. Pe baza determinării directe a densității de vapori a diclorurii de beriliu $BeCl_2$ și a masei moleculare a acetil-acetonatului de beriliu s-a stabilit că masa atomică a beriliului este 9,02. Pentru multe alte elemente s-a corectat masa atomică pe baza sistemului periodic.

Anomalii ale sistemului periodic. În decursul timpului s-au adus mai multe obiecții sistemului periodic al lui Mendeleev. În primul rînd s-au făcut obiecții în ce privește inversiunea Ar-K; Te-I; Co-Ni. Mendeleev a clasificat elementele pe baza masei lor atomice și a proprietăților lor fizice și chimice. La elementele menționate s-a abătut de la criteriul de mai sus plasînd în sistem elementele mai grele (Ar, Te, Co) în fața celor mai ușoare (K, I, Ni) pe baza proprietăților lor. Aceste anomalii dispar cînd se consideră numărul atomic drept criteriu de clasificare. S-a obiectat faptul că pare nenormal ca unele căsuțe să conțină un element, altele două, altele trei sau mai multe elemente. Grupa a VIII-a este integrată în tabel forțat. Aceeași căsuță conține în partea dreaptă a sistemului elemente nemetalice, și metale, iar în partea stîngă grupa I conține metale, care în seria tensiunilor lui Volta se găsesc la cele două extreme. Metalele alcaline se oxidează ușor în contact cu aerul, pe cînd cele din grupa

I secundară sînt metale nobile. În sistemul periodic lung (A. Werner), aceste obiecţii dispar parţial, în sensul că lantanidele şi actinidele rămîn totuşi în aceeaşi căsuţă. Grupa a VIII-a îşi găseşte în sistemul periodic lung un loc mai normal. Toate aceste „anomalii" devin explicabile prin cunoaşterea mai profundă a constituţiei atomului.

Dezvoltarea sistemului periodic. Descoperirea argonului de către W. Ramsay în anul 1894 a constituit un argument împotriva sistemului periodic, întrucît nu se găsea un loc în sistem pentru acest element. Cînd s-a observat însă că heliul, argonul, neonul, kriptonul şi xenonul formează o familie închegată de gaze inerte, locul lor a devenit normal şi descoperirea a reprezentat o confirmare indirectă a sistemului. Toate locurile au fost ocupate prin descoperirea sau prin obţinerea pe cale artificială a elementelor corespunzătoare. Ultimele elemente naturale descoperite au fost : prometiul (Pm), franciul (Fr) şi astatinul (At). A fost prelungită şi ultima perioadă din sistem cu elementele artificiale care urmează după uraniu pînă la numărul 104 (probabil un eka-hafniu) : neptuniul (Np), plutoniul (Pu), americiul (Am), curiul (Cm), berkeliul (Bk), californiul (Cf), einsteiniul (Es), fermiul (Fm), mendeleeviul (Md), nobeliul (No), lawrenciul (Lr) şi elementul 104 anunţat în S.U.A. şi U.R.S.S.. O importantă contribuţie în obţinerea elementelor transuranice a adus-o E.R. Mc Millan şi G. T. Seaborg (1940). Limita sistemului este determinată de reducerea energiei de legătură cu creşterea numărului de particule din nucleu. Aceste nuclee sînt probabil instabile în ce priveşte emisiunea de neutroni şi protoni.

Analogie şi omologie. Pe bază de analogie se prevăd proprietăţile unor elemente, se corectează masele atomice. Două elemente sînt analoge cînd ele se aseamănă în comportare şi cînd combinaţiile lor sînt asemănătoare în compoziţie şi proprietăţi. Două elemente care aparţin aceleiaşi grupe a sistemului periodic se numesc omologe. Elementele aluminiu, crom şi fier sînt analoge deşi fac parte din grupe diferite pe baza asemănării unor proprietăţi ale combinaţiilor lor. Elementele zinc, cadmiu şi mercur sînt omologe făcînd parte din aceeaşi grupă, mercurul fiind omologul superior al celorlalte două. Mendeleev a afirmat că proprietăţile fizice şi chimice ale unui element sînt determinate de cele patru elemente care-l înconjoară, deci de existenţa unei analogii. Noţiunea de analogie şi omologie se va lămuri pe baza cunoaşterii învelişului electronic al atomului.

9

STRUCTURA ATOMILOR. STRUCTURA ÎNVELIŞULUI DE ELECTRONI

Electronul. Atomul indivizibil al lui J. Dalton a evoluat. M. Faraday (1834) a observat că prin trecerea unui curent de 96 490 coulombi (un faraday F) printr-o soluţie, se depune la electrozi un echivalent-gram din orice substanţă. Dacă se admite că acest curent este transportat de ioni, care sînt particule materiale încărcate, înseamnă că un echivalent-gram din orice ion poartă aceeaşi cantitate de electricitate (F coulombi). Un ion transportă deci o sarcină egală cu $e = \frac{zF}{\mathbf{N}}$, unde z este valenţa ionului, iar **N** — numărul lui Avogadro. Deoarece z este egal cu 1, 2, 3, înseamnă că sarcina purtată de ion este un multiplu al unei sarcini elementare pentru care G. J. Stoney (1981) a propus numele de electron.

Descărcările electrice în gaze (fig. 39) au permis să se observe direct electronii. În tuburi de sticlă (J. Plűcker — 1858, W. Hittorf —1869 W. Crookes — 1879), la presiune redusă şi tensiune înaltă se produc

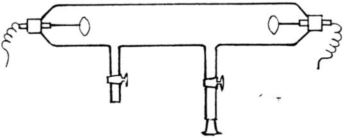


Fig. 39

descărcări electrice (fenomen Geissler). Cînd presiunile sînt cuprinse între 0,1 şi 1 mm Hg, transportul electricităţii între electrozi se face prin ioni gazoşi. Cînd presiunea este 0,01 — 0,001 mm Hg apare din catod un flux de raze, numite *raze catodice*, care produc fluorescenţa peretelui de sticlă al tubului. Aceste raze se propagă în linie dreaptă, produc efecte mecanice, sînt deviate în cîmpul electric (E. Goldstein — 1876) şi magnetic (J. Plűcker 1858), descarcă un electroscop încărcat pozitiv, încarcă negativ conductorii întîlniţi şi se propagă cu o viteză de circa $1,5 \cdot 10^{10}$ cm/s. J. Perrin (1895) şi J.J. Thomson (1897) au arătat că razele

catodice sînt un flux de particule încărcate cu sarcină negativă şi s-a convenit ca aceste particule să fie numite *electroni.*

J.J. Thomson a determinat sarcina specifică a electronului pe baza următorului principiu : un flux de electroni cu sarcina e, şi masa m se deplasează liniar cu viteza v, pornind din catodul *2* (fig. 40) spre ecranul

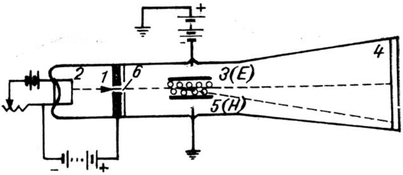


Fig. 40

fluorescent *4*. Acest flux trece prin anodul perforat *1* şi un sistem de fante *6*. Un cîmp magnetic *5* cu intensitatea H perpendicular pe direcţia de propagare, acţionează asupra unui electron cu forţa Hev, obligîndu-l să descrie un cerc de rază r în care forţa centrifugă $\frac{mv^2}{r}$ echilibrează forţa magnetică.

Deci :

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad \text{şi} \quad \frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \tag{1}$$

Raza se poate măsura, iar v se determină trecînd fluxul de electroni concomitent printr-un cîmp electric *3* cu intensitatea E care acţionează în sens contrar. Cînd electronii nu sînt deviaţi se poate scrie :

$$Hev = eE \quad \text{deci} \quad v = \frac{E}{H} \tag{2}$$

Prin urmare :

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r} \tag{3}$$

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^7 \text{u.e.m.C.G.S/g.}$$

F. Ehrenhaft (1909) şi independent R. A. Millikan (1909) au măsurat sarcina elementară a electronului. În această metodă se măsoară forţa exercitată de un cîmp electric de mărime cunoscută asupra unor picături de ulei sau de mercur cu raze de $10^{-4} - 10^{-5}$ cm, încărcate

electric și căzînd liber în aer între plăcile unui condensator *4* (fig. 41) prin orificiul *7*. Presiunea în cameră se măsoară cu manometrul *1*. Cu pompa *3* se face vid, iar *2* este un pulverizator.

Picăturile cad într-un mediu vîscos, de aceea în scurt timp vor avea o viteză uniformă v_c, dată de egalitatea dintre forța gravitațională mg (m — masa picăturii, g — accelerația terestră) și cea de frecare $6\pi\eta r v_c$ (legea lui Stokes, unde r este raza picăturii și η viscozitatea lichidului). De aici rezultă :

$$v_c = \frac{mg}{6\pi\eta r} \quad (4)$$

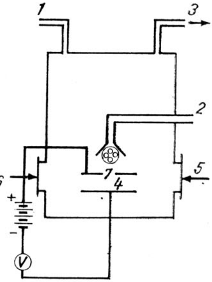


Fig. 41

Dacă se aplică plăcilor condensatorului un cîmp E cu o astfel de polaritate încît particula încărcată cu sarcini să urce, atunci viteza de urcare este :

$$v_u = \frac{e_1 E - mg}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

de unde :

$$e_1 = 6\pi\eta r \frac{v_u + v_c}{E} \quad (6)$$

Valoarea lui r poate fi măsurată din viteza de cădere în absența cîmpului. Observația se face cu un microscop pe direcție perpendiculară față de sursa luminoasă *6* (fig. 41). Particula apare ca o steluță în lumina difuză. Cu un fascicul *5* de raze X se poate schimba sarcina particulei întrucît acestea ionizează aerul. Valoarea sarcinii e_1 determinată, este un multiplu al sarcinii elementare e. Datele cele mai noi duc la valoarea $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.C.G.S. Cunoscînd raportul $\frac{e}{m}$ se poate calcula masa electronului $m = 9{,}10 \cdot 10^{-28}$ g.

În anul 1886, E. Goldstein folosind un disc perforat drept catod *2* (fig. 42) la o presiune nu prea redusă a descoperit niște raze colorate în partea opusă anodului *1*. Ele au fost numite *raze canal* sau *raze pozitive*, deoarece în cîmp electric și magnetic sînt deviate în sens invers electronilor și apar în spatele canalelor practicate în catod. Razele canal depind de natura gazului din tub. Ele se formează prin ciocnirea atomilor gazului din tub cu electronii care pornesc din catod și ionizarea acestor atomi. Cu alte cuvinte, razele catodice se formează prin pierdere de electroni de către

atomii gazului din tub. Nu există o sarcină elementară pozitivă liberă e^+, în tuburile în care se produc descărcări electrice.

În cazul hidrogenului, particula respectivă, încărcată pozitiv şi egală aproximativ cu masa atomului de hidrogen însuşi, se numeşte *proton*.

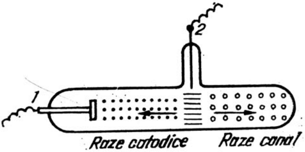


Fig. 42

Sarcina electrică pozitivă a protonului are aceeaşi valoare dar de semn contrar cu a electronului. Ionii pozitivi pot fi obţinuţi prin vaporizare catodică (metalul sau sărurile sale) (K.T. Bainbridge — 1932), prin ciocniri cu electroni lenţi (A.I. Dempster—1922) obţinuţi dintr-un filament şi uşor acceleraţi, prin scîntei de înaltă frecvenţă între electrozi metalici (A.I. Dempster—1936). Ionii pozitivi se obţin sub formă de raze α din elemente radioactive. Sarcina lor specifică se determină prin acelaşi fel de experienţe ca şi a electronului sau ţinînd seamă de relaţiile 1 faraday = $\mathbf{N}e$ şi $1_H = \mathbf{N}m_H$, de unde :

$$\frac{e}{m_H} = \frac{1 \text{ faraday}}{1_H} = 9573{,}5 \text{ u.e.m. C.G.S./g} \qquad (7)$$

unde s-a notat cu 1_H masa relativă a hidrogenului (1,00797) şi cu m_H masa absolută. Combinînd relaţiile (3) cu (7) se obţine $\frac{m_H}{m} = 1837{,}5$ adică masa unui atom de hidrogen este de 1837,5 ori mai mare decît masa electronului.

Unitatea de sarcină pozitivă este legată de o particulă grea, iar electronul este legat de o particulă cu masă mică. Numărul de sarcini negative pe care le poate pierde un atom este egal cu numărul electronilor pe care îi posedă. Hidrogenul posedă un electron, deoarece atomul de hidrogen nu poate lua decît sarcina plus unu H^+, heliul posedă doi electroni deoarece nu poate lua decît sarcina maximă plus doi He^{2+} etc.

Electronii se mai pot obţine prin încălzirea unor metale (efect termoionic), prin iradierea cu lumină de lungime de undă scurtă a unor metale (efect fotoelectric), prin expulzarea din unele nuclee radioactive (raze β), prin simplă frecare, prin mişcarea unui conductor în cîmp magnetic. Electronii pot fi puşi în evidenţă prin fluorescenţa unui ecran de sulfură

de zinc sau hexaciano-platinat de bariu, prin fotografiere, prin deviere în cîmpuri electrice și magnetice, cu ajutorul unui spectroscop.

Studiul razelor X a adus și el o contribiuție la cunoașterea structurii materiei. Razele X, avînd lungimea de undă foarte mică, pătrund în materie făcînd electronii să vibreze cu o anumită accelerație. O sarcină electrică supusă unei accelerații emite o radiație de aceeași frecvență cu a radiației incidente, însă emisă sub toate unghiurile. Aceste radiații se mai numesc raze X difuzate sau raze X secundare (v. p. 159). Teoria electromagnetică clasică a difuziunii razelor X prin materie, elaborată de J.J. Thomson (1906), duce la relația :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{8\pi n Z e^4}{3\, m^2 c^2}\, x\right) \tag{8}$$

între intensitatea radiației incidente I_0, a celei difuzate I, grosimea stratului de materie x și numărul de electroni Z (c—viteza luminii, n — numărul de atomi dintr-un cm^3, m — masa electronului, e — sarcina electronului).

C. G. Barkla (1904) folosind raze X moi ($\lambda \approx 1$Å) și măsurînd intensitatea razelor X secundare determină numărul de electroni dintr-un atom pentru elemente ușoare și constată că este aproximativ jumătate din masa atomică.

MODELE DE ATOMI

Pînă la începutul secolului al XX-lea se acumulează suficiente date pentru a trage concluzia că electricitatea stă la baza constituției materiei. Trebuie modificată și ipoteza asupra indivizibilității atomului, întrucît în diferite fenomene se pun în evidență particule și mai mici decît atomul. Existența particulelor care poartă sarcini electrice negative și pozitive pune problema aranjării acestora în atomi. Numărul sarcinilor electrice negative trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor electrice pozitive, întrucît atomul se manifestă în exterior sub formă neutră.

J.J. Thomson (1904) a propus un model de atom static. Atomul ar avea forma unei sfere încărcate uniform cu electricitate pozitivă, în interiorul căreia s-ar găsi electronii în așa fel, încît atomul să fie neutru. Electronii pot fi eliberați prin iradiere. Deși acest model explică unele fapte, totuși nu a fost adoptat.

J. Perrin (1901), P. Lenard (1903) și H. Nagaoka (1904) au propus un model dinamic cu sarcinile pozitive concentrate într-un nucleu și înconjurate de particule negative. Acest model este în dezacord cu teoria electromagnetică clasică conform căreia o particulă electrică în mișcare trebuie să emită radiații. Energia electronilor va scădea și ei vor cădea pe nucleu.

Acest model a fost adoptat în urma lucrărilor lui E. Rutherford (1911), asupra difuziunii (fig. 43) particulelor α prin foițe metalice *2*. Deviația fasciculului *1* de particule α trecut prin fantele *3* se observă cu un ecran fluorescent *4*, într-un microscop *5*, mișcîndu-l după anumite direcții. Majoritatea particulelor α trec nedeviate, un număr mic este deviat cu cîteva grade, iar rareori se observă devieri de aproape 180°C. Admițînd că masa nucleului este mare față de a particulei α, acesta rămîne imobil, iar particula α descrie o hiperbolă cu nucleul în focarul exterior. Fie $+2e$ sarcina, M — masa și v_0 — viteza particulei α, v — viteza ei în punctul C și Ze sarcina nucleului A. Se notează

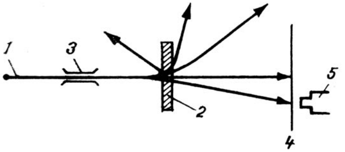


Fig. 43

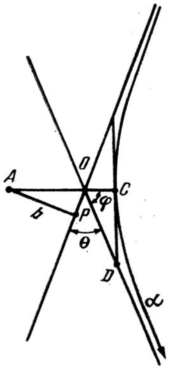


Fig. 44

cu l distanța AC (fig. 44) maximă de apropiere și cu b distanța între nucleu și direcția inițială (parametrul de ciocnire). Se pot scrie relațiile :

$$b = AP = CD$$

$$l = AO + OC = \frac{b}{\sin\varphi} + \frac{b}{\operatorname{tg}\varphi} \tag{9}$$

Considerînd particula α la infinit și în punctul C pe baza legii conservării momentului cantității de mișcare și a conservării energiei, fără corecții de relativitate se poate scrie :

$$bMv_0 = lMv \tag{10}$$

$$\frac{1}{2}Mv_0^2 = \frac{1}{2}Mv^2 + \frac{2Ze^2}{l} \tag{11}$$

Eliminînd pe v și ținînd seamă de relația (9) și $\varphi + \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2}$; se

obține :

$$b = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}} \tag{12}$$

$$l = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}\right) \tag{13}$$

unde θ este unghiul de deviație la ciocnire. Pentru $\theta = 180°$, adică ciocnire centrică :

$$l_0 = \frac{4Ze^2}{Mv_0^2} \tag{14}$$

Există deci o relație între sarcina nucleului Z, unghiul de ciocnire θ și l distanța minimă la care se poate apropia particula de nucleu.

Electronii avînd masă mică nu pot devia particulele α. Majoritatea particulelor α trec prin foiță fără a întîlni nimic în cale. Deci majoritatea spațiului nu este ocupat de nici un fel de particule. Volumele nucleelor și ale electronilor trebuie să fie extrem de mici în raport cu volumul atomului întreg. Deviațiile mici se datoresc unor interacțiuni ale particulelor α cu electronii.

H. Geiger, E. Marsden — (1913) și J. Chadwick (1912) au calculat din deviațiile suferite, sarcinile nucleului obținînd 77,4 în cazul Pt, 46,3 pentru Ag și 79,3 pentru Au, care verifică rezultatele lui Barkla; numărul sarcinilor pozitive ale unui element este aproape egal cu jumătatea masei lui atomice.

Deviațiile mari se pot explica admițînd că sarcinile pozitive sînt legate de mase mult mai mari decît ale electronului sau a particulei α și că sarcinile pozitive sînt concentrate într-un spațiu cu diametrul de circa 10^{-12} cm. Cunoscînd dimensiunile atomului (circa 10^{-8} cm) înseamnă că este vorba de un nucleu în care este concentrată toată masa și sarcinile pozitive (E. Rutherford 1911).

MODELUL ATOMIC AL LUI E. RUTHERFORD

Modelul lui Rutherford prezintă o analogie cu sistemul planetar. După acest model, întreaga masă este concentrată într-un nucleu (10^{-12}—10^{-13} cm) încărcat pozitiv. Electronii gravitează în jurul nucleului pe orbite circulare sau eliptice, raza atomului fiind de circa 10^{-8} cm. Raza atomului este de circa 10 000 de ori mai mare decît raza nucleului. Electronii în mișcare circulară pe orbite nu cad pe nucleu datorită forței centrifuge care

echilibrează forţa de atracţie dintre nucleu şi electron. Diametrele nucleelor sînt de circa 10^{-4} Å, iar ale atomilor de 1—4 Å. Din această cauză materia este puţin densă. Materia formată numai din nuclee ar avea densitatea de circa 10^{12} g/cm^3. Asemenea forme nu există pe pămînt, dar există în univers.

Modelul planetar al lui Rutherford explică unele proprietăţi ale atomilor. Rotaţia electronilor în jurul nucleelor poate fi considerată ca producînd nişte curenţi electrici închişi, echivalenţi cu un magnet permanent. Această mişcare explică comportarea magnetică a materiei. Prezenţa cîmpurilor electrice intense explică proprietăţile optice ale atomilor, deoarece lumina radiantă poate suferi refracţii sau absorbţii în prezenţa acestor cîmpuri. Aceşti atomi pot pierde electroni pentru a forma cationi sau pot accepta electroni pentru a forma anioni. Deci, învelişul de electroni este sediul proprietăţilor magnetice, optice şi chimice. Modelul lui Rutherford este însă instabil din punctul de vedere al teoriei electromagnetice şi nu explică spectrele de linii ale atomilor, nici mecanismul absorbţiei şi al emisiei.

Spectre. Studiul spectrelor constă în principiu în descompunerea radiaţiilor emise de un corp, cu ajutorul unei prisme sau reţele optice, în determinarea lungimii de undă şi a intensităţii acestor radiaţii. Aparatele respective se numesc spectrografe şi au o construcţie specială pentru diferite regiuni spectrale şi pentru diferite performanţe (măsurare punct cu punct, înregistrare etc.). Spectroscoapele sînt destinate observaţiei vizuale, spectrografele înregistrează fotografii, iar spectrometrele înscriu electric intensităţile componentelor spectrale.

Cele mai simple spectre sînt spectrele atomilor în stare gazoasă. Acestea sînt formate dintr-un număr de linii cu lungime de undă fixă. Atomii absorb energie. În stare excitată, atomii au o viaţă foarte scurtă (10^{-7} — 10^{-8}s). Atomii excitaţi emit energia absorbită. Excitarea atomilor se face încălzind substanţele în flacără (spectre de flacără), într-un arc electric (spectre de arc), într-o scînteie electrică (spectre de scînteie) şi prin bombardarea atomilor cu electroni acceleraţi în tuburi de descărcări electrice. Acestea sînt spectre de emisie.

Există şi spectre de absorbţie (spectrul de absorbţie al soarelui — — J. von Fraunhoffer). Trecînd lumina produsă de un corp solid încălzit la incandescenţă (spectru continuu) prin vaporii unui element şi descompunînd-o apoi într-un spectroscop se observă că din spectrul continuu lipsesc anumite radiaţii (apar linii întunecoase pe fondul luminos). Atomii absorb din lumina albă anumite radiaţii, în general cele cu lungimi de undă care pot fi emise (reciproca nu este totdeauna valabilă).

Spectrele se numesc de serii cînd constau dintr-un sistem de linii. Spectrele de benzi apar sub forma unor linii foarte apropiate şi sînt emise de moleculele gazelor.

Spectrele de absorbţie ale lichidelor sînt mai complicate decît spectrele gazelor din cauza influenţei reciproce a atomilor. Această influenţă

este maximă la corpurile solide în stare incandescentă care emit spectre continue.

Spectrul atomilor reflectă direct modul în care se face procesul de absorbție și emisie a energiei de către atomi și structura învelișului de electroni.

Spectrul atomului de hidrogen. Hidrogenul supus descărcărilor electrice într-un tub Geissler (v. fig. 39) emite un spectru care se observă pe o placă fotografică după ce lumina emisă este descompusă cu ajutorul unei prisme sau rețele. Spectrul hidrogenului constă din linii grupate în serii spectrale.

Liniile seriei hidrogenului care apar în vizibil au fost studiate prima dată în spectrul soarelui. În anul 1885, J. J. Balmer a găsit în mod empiric o relație cu ajutorul căreia se poate calcula numărul de undă $\nu' = \frac{\nu}{c}$, sau $\frac{1}{\lambda}$ al liniilor:

$$\frac{1}{\lambda} = \mathbf{R}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (15)$$

R este constanta lui Rydberg și are valoarea spectroscopică $\mathbf{R} = 109\ 677{,}76\ \text{cm}^{-1}$, iar n este un număr întreg mai mare decît 2.

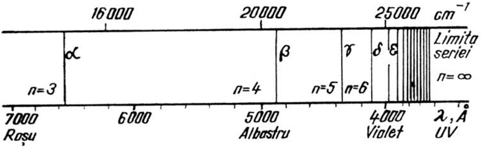


Fig. 45

Seria Balmer (fig. 45) se termină spre lungimi de undă λ scurte, cu linii din ce în ce mai apropiate și mai puțin intense, care la o anumită lungime de undă trec într-un spectru continuu. Lungimile de undă, calculate și determinate pentru seria Balmer (tabelul 33) concordă perfect. W. Ritz (1908) a generalizat relația lui Balmer introducînd principiul

Tabelul 33. **Valorile observate și calculate ale liniilor seriei Balmer**

Linia	n	λ observat, Å	λ calculat, Å
H_α	3	6562,79	6562,80
H_β	4	4861,33	4861,38
H_γ	5	4340,47	4340,51
H_δ	6	4101,74	4101,78
H_ε	7	3970,06	3970,11
H_ξ	8	3889,00	3889,09
H_η	9	3835,38	3835,43

de combinaţie. (R y d b e r g—R i t z) conform căruia numărul de undă ν' al unei linii spectrale este dat de diferenţa între doi termeni :

$$\nu' = \frac{\mathbf{R}}{n_1^2} - \frac{\mathbf{R}}{n_2^2} = \mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_1 ;\ n_2 > n_1 \qquad (16)$$

T se numeşte termen spectral. Primul termen din expresia Balmer se numeşte termen constant, iar al doilea $\mathbf{R}/n^2$ se numeşte termenul curent al seriei.

Ulterior, F. P a s c h e n (1908) a descoperit în infraroşu seria cu $n_1 = 3$. T. L y m a n (1906—1916) a observat apoi în ultraviolet cîteva linii care corespund seriei cu $n_1 = 1$. Seria cu $n_1 = 4$ a fost descoperită de F. S. B r a c k e t t (1922), iar cea cu $n_1 = 5$, de A. H. P f u n d (1924), ambele de infraroşu. Limitele acestor serii se calculează introducînd pentru fiecare în termenul curent valoarea $n_2 = \infty$. Termenii spectrali care apar din formulele seriilor spectrale se pot reprezenta grafic (fig. 46).

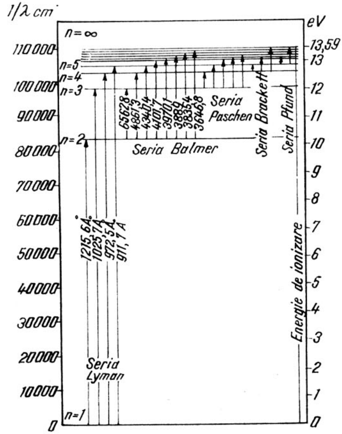


Fig. 46

Termenilor spectrali le corespund anumite nivele de energie posibile ale atomului. Un electron dintr-un atom aflat în starea fundamentală, ceea ce corespunde termenului cel mai scăzut, absoarbe energia trecînd pe un nivel superior posibil. Cînd atomul emite lumină, electronul cade de

pe un nivel superior pe un nivel inferior. Din spectrul hidrogenului rezultă că nivelele de energie ale atomului sînt discrete, neputînd avea decît anumite valori. Trecerile de pe un nivel pe altul se soldează cu emisia sau absorbţia energiei luminoase de frecvenţă bine determinată. Cheia pentru înţelegerea mecanismului de absorbţie şi emisie luminoasă o dă teoria cuantelor.

Teoria cuantelor. Fenomenele optice se explică în fizica clasică pornind de la premisa că lumina de o anumită lungime de undă λ se propagă prin unde electromagnetice de o anumită frecvenţă ν şi anumită viteză, legate prin relaţia : $\lambda = \frac{c}{\nu}$, unde $c = 2,99776 \cdot 10^{10}$ cm/s este viteza de propagare a luminii în vid.

Teoria ondulatorie a luminii interpretează satisfăcător fenomenele de propagare a luminii, difracţia, interferenţa şi polarizaţia luminii. Absorbţia şi emisia nu pot fi explicate pe baza teoriei ondulatorii. În aceste fenomene, lumina se comportă ca şi cum ar fi formată din corpuscule de lumină, cuante de lumină de mărime determinată, şi nu din unde continue (Max Planck — 1900).

Max Planck a arătat că energia radiată de substanţele încălzite se distribuie în funcţie de lungimea de undă după o funcţie ce poate fi explicată numai presupunînd ca mecanism al radiaţiei emisia sub forma de cuante de energie $h\nu$, în care $h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg.s este *constanta de acţiune a lui Planck*. Aceste corpuscule de lumină se numesc *fotoni*. Procesul de absorbţie şi emisie se imaginează ca efectuîndu-se prin intermediul unor oscilatori. Conform legii de distribuţie clasică a lui Maxwell-Boltzmann (v. p. 116), dacă A_0 este numărul de oscilatori în stare fundamentală, atunci numărul de oscilatori care au energia ε este $A_0 e^{-\varepsilon/kT}$. Dacă A este numărul total de oscilatori ce au energia $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ se obţine :

$$A = A_0 e^{-\varepsilon/kT} + A_0 e^{-\varepsilon_1/kT} + A_0 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots \tag{17}$$

Întrucît conform teoriei cuantice energia oscilatorilor poate fi numai $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu \ldots$, rezultă :

$$A = A_0 + A_0 e^{-h\nu/kT} + A_0 e^{-2h\nu/kT} + \ldots = A_0 \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nh\nu/kT} \tag{18}$$

Energia totală a oscilatorilor se obţine înmulţind numărul oscilatorilor din fiecare stare cu energia respectivă şi însumînd :

$$E_{tot.osc.} = \varepsilon_0 A_0 + \varepsilon_1 A_0 e^{-\varepsilon_1/kT} + \varepsilon_2 A_0 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots = 0 + h\nu A_0 e^{-h\nu/kT} + + 2h\nu A_0 e^{-2h\nu/kT} + \ldots =) A_0 h\nu \sum_{n=0}^{n=\infty} n e^{-nh\nu/kT} \tag{19}$$

Energia medie a unui oscilator, după dezvoltarea în serie a lui e^{-nx}, este :

$$\overline{E}_{osc.} = \frac{E}{A} = \frac{h\nu \sum_{n=0}^{n=\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nx}} = \frac{h\nu}{e^{x}-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \quad \text{unde} \quad x = \frac{h\nu}{kT} \tag{20}$$

Cu această, formulă, Planck a putut explica radiaţia emisă de corpul negru. Energia fotonilor lui Planck variază cu frecvenţa.

Efectul fotoelectric. Teoria cuantelor a explicat şi efectul fotoelectric. *Efectul fotoelectric* (A. G. Stoletov-H. Hertz—1887, W. Hallvachs — 1888) constă în emisia de electroni de către un metal sub acţiunea unei radiaţii de frecvenţă potrivită (ultravioletă sau vizibilă). Electronii emişi de metalul *1* (fig. 47) aflat într-un spaţiu evacuat, ating firul *2* şi produc un curent fotoelectric care deviază acul galvanometrului *3*. Introducînd în circuit o contratensiune se poate obţine o valoare V, pentru care nu se mai emit electroni şi curentul fotoelectric se anulează. În acest caz se poate scrie relaţia :

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = eV \tag{21}$$

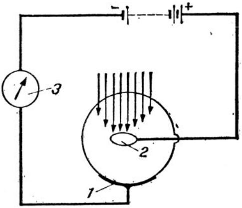


Fig. 47

Lucrul eV este egal cu energia fotoelectronilor (m_e — masa şi v — viteza electronului). Din valoarea limită a tensiunii se calculează energia cinetică a electronilor în electron-volţi. S-a observat că energia cinetică a fotoelectronilor depinde de frecvenţa radiaţiei incidente, intensitatea fotocurentului fiind proporţională cu intensitatea luminii incidente. Dacă energia luminii ar fi distribuită uniform, aşa cum prevede teoria ondulatorie, atunci ar fi necesar un timp oarecare ca electronul să absoarbă energia necesară expulzării, dar efectul fotoelectric este instataneu. La fel, faptul că o radiaţie slabă ca intensitate smulge electroni de aceeaşi energie şi frecvenţă ca şi cei care se pun în libertate atunci cînd intensitatea este mare, arată că efectul fotoelectric nu este un fenomen care se poate interpreta clasic. Se admite deci un proces elementar de ciocnire a cuantei cu electronul din metal.

Efectul fotoelectric este o altă dovadă că electronul este un constituent al atomilor metalici.

A. Einstein (1905), pornind de la legea conservării energiei, a formulat relația între frecvența luminii incidente ν și energia eV a electronilor :

$$h\nu = eV + A = \frac{1}{2} m_e v^2 + A \tag{22}$$

unde $A = h\nu_0$ este lucrul de extragere al electronului din metal. Aceasta se determină din frecvența minimă ν_0 la care se mai produce efect fotoelectric.

Razele X. Aceste radiații sînt un efect fotoelectric invers. Electronii accelerați lovesc anticatodul care dă naștere unei radiații. Fotonii razelor X au energie foarte mare. Spectrul razelor X de emisie constă dintr-un spectru de linii (caracteristic materialului din anticatod, numit și spectru de fluorescență) și dintr-un spectru continuu. Spectrul continuu se explică prin pierderea energiei electronilor care lovesc anticatodul în două procese simultane : încălzirea anticatodului (fenomen necuantic) și emiterea radiației röntgen (fenomen cuantic). Spectrul continuu se termină cu o limită netă. Aceasta se emite cînd întreaga energie a electronilor se transformă în radiații röntgen. Dacă tensiunea de accelerare a electronilor este V și energia lor eV, atunci între frecvența maximă ν_m din radiația de emisie röntgen continuă și energia electronilor, există relația :

$$h\nu_m = eV. \tag{23}$$

Din această relație se calculează fie frecvența ν_m fie constanta lui Planck h.

Spectrul röntgen caracteristic (v.p. 157) cît și cel continuu sînt argument în sprijinul teoriei cuantelor.

Difuziunea razelor X sau γ de către elementele ușoare (efect A. H. Compton — 1923) se interpretează admițînd o ciocnire elastică între electroni și fotoni și constituie un alt argument pentru structura granulară a luminii.

Unitatea de energie folosită în fenomenele atomice și moleculare este electronvoltul eV. *Electronvoltul* este energia pe care o cîștigă un electron cu sarcină $4{,}803 \cdot 10^{-10}$u.e.s.C.G.S. cînd parcurge liber o diferență de potențial de 1 V $\frac{1}{300}$ u.e.s. C.G.S.

Lucrul executat este deci :

$1 \text{ eV} = 4{,}803 \cdot 10^{-10} \dfrac{1}{300} = 1{,}602 \cdot 10^{-12}$ erg $= 3{,}829 \cdot 10^{-20}$ cal deoarece 1 cal (15°C) $= 4{,}1858 \cdot 10^{-7}$ erg. Un mol de electroni, adică **N** electroni posedînd fiecare energia 1 eV au o energie totală :

$$1 \text{ eV N} = 3{,}829 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 23{,}06 \text{ kcal/mol}.$$

Un multiplu folosit în fizica nucleară este mega-electronvoltul : 1 MeV $= 10^6$ eV.

MODELUL ATOMIC AL LUI N. BOHR

Atomul de hidrogen constă dintr-un nucleu numit proton, încărcat cu o sarcină pozitivă și un electron care se rotește în jurul acestuia.

E. Rutherford (1911) admite că electronul se rotește cu viteza mare în jurul nucleului, ceea ce dă nastere unei forțe centrifuge care contrabalansează atractia nucleului. Atracția coulombiană este în dezacord cu legile clasice ale mecanicii și ale electromagneticii, deoarece electronul care descrie o mișcare circulară, cu viteză constantă v și rază r, posedă o accelerație v^2/r, dirijată spre centru. Electronul care poartă o sarcină electrică va trebui să emită o radiație pierzînd energie, să-i scadă raza și prin urmare, să cadă pe nucleu. Acest fapt ar determina schimbarea proprietăților chimice ale atomilor, lucru care nu se observă. Înseamnă că teoria clasică nu se aplică în cazul mișcării unei sarcini elementare în cîmpul alteia. Spectrul atomului ar trebui să fie continuu, pentrucă variația accelerației s-ar face continuu, ceea ce nu se confirmă experimental. Modelul nou de atom trebuie deci să fie stabil și să explice spectrele de linii.

N. Bohr (1913) pornește de la legile fizicii clasice și le completează cu noțiuni noi de mecanică cuantică, pentru a asigura concordanța cu experiența. El introduce două postulate în dezacord cu fizica clasică.

1. Un electron în mișcarea sa pe o orbită închisă nu emite și nu absoarbe energie. Există numai anumite orbite permise, care corespund anumitor nivele de energie ale atomului (stări staționare).

2. Absorbția și emisia de energie se face prin trecerea electronului de pe un nivel energetic pe altul, energia cuantei emise sau absorbite fiind egală cu diferența energiilor celor două nivele între care a avut loc trecerea electronului.

Bohr admite un echilibru între forța centrifugă a electronului $F_1 = \frac{mv^2}{r}$ și atracția coulombiană (Ch. A. Coulomb — 1875) $F_2 = \frac{e \cdot e}{r^2}$ dintre nucleu și electron. Deci se poate scrie :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \text{ de unde rezultă } \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = \frac{mv^2}{2} \quad (24)$$

Pentru a obține rezultate care să fie în acord cu datele experimentale, Bohr a tras concluzia că momentul cantității de mișcare mvr al electronului de masă m, pentru întreaga orbită $2\pi\ mvr$, trebuie să fie egal cu un număr întreg n (numărul cuantic) de h (constanta lui Planck). Deci :

$$2\pi\ mvr = nh \quad \text{sau} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (25)$$

Această condiţie a părut la început arbitrară şi se numeşte *condiţia de cuantificare a momentului cantităţii de mişcare*. O mărime fizică ce poate primi numai valori discontinue se numeşte *cuantificată*.

Ridicînd la pătrat relaţia (25) şi împărţind cu relaţia (24) se obţin razele permise :

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^4} \tag{26}$$

Înlocuind în expresia aceasta pe n cu diverse valori 1,2,3... se calculează astfel diferitele raze permise. Se obţin următoarele valori ale razelor şi ale rapoartelor razelor :

$$r_1 = 0{,}526 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}\ ; \quad r_2 = 2{,}12 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}\ ; \quad r_3 = 4{,}77 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}\ ,$$

$$r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1^2 : 2^2 : 3^2 \tag{27}$$

Deoarece se cunoaştea, pe baza teoriei cinetice, ordinul de mărime al razei atomului de hidrogen (ordinul Ångstromului) aceste calcule au furnizat primul indiciu asupra aplicabilităţii teoriei lui Bohr.

Emisia şi absorbţia de energie se fac prin trecerea electronului de pe o orbită permisă pe alta. Cînd electronul sare de pe o orbită ce corespunde unei stări cu energie mai mică, de exemplu $n = 1$ de energie E_1 pe o orbită ce corespunde unei stări cu energie mai mare, de exemplu $n = 2$ de energie E_2, are loc un proces de absorbţie. Cînd se întîmplă fenomenul invers, se produce un proces de emisie. Pentru ambele procese este valabilă relaţia :

$$E_2 - E_1 = h\nu \tag{28}$$

Frecvenţa ν este determinată riguros de diferenţa între valorile energiilor celor două nivele.

În continuare se calculează energia stărilor staţionare. Energia electronului constă din energie cinetică E_{cin} şi energie potenţială E_p (rezultată din interacţiunea electronului cu nucleul). Din fizica clasică se ştie că :

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} \quad \text{şi} \quad E_p = -\frac{e^2}{r} \tag{29}$$

Din relaţia :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \text{rezultă} \quad \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = \frac{mv^2}{2} \tag{30}$$

Deci

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} E_p \quad \text{şi} \quad E_{tot} = E_p + E_{cin} = E_p - \frac{1}{2} E_p = \frac{1}{2} E_p \tag{31}$$

sau

$$E_{tot} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r} \tag{32}$$

Dacă se introduce valoarea razei permise din relaţia (26) în relaţia (32), se obţine energia orbitei n:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \text{ în care } n = 1, 2, 3\ldots \tag{33}$$

Conform relaţiei (28), cînd atomul trece din starea staţionară corespunzătoare numărului cuantic n_2 în starea staţionară corespunzătoare numărului cuantic n_1 $(n_2 > n_1)$ se emite o cuantă. Deci:

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_2^2 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{n_1^2 h^2}\right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{34}$$

Ţinînd seama de relaţia: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ şi introducînd numărul de undă ν':

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

se obţine:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{35}$$

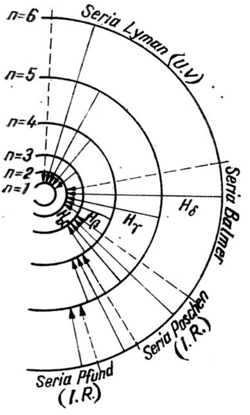


Fig. 48

Primul termen din relaţia (35) se numeşte *termen constant al seriei* şi al doilea *termen curent*. Relaţia (35) permite două verificări. În primul rînd ea se aseamănă cu relaţia empirică a lui Balmer, în care **R** este constanta lui Rydberg. Calculînd constanta lui Rydberg din relaţia (35) se obţine o valoare care este în totală concordanţă cu experienţa. Aceasta este un al doilea succes imediat al teoriei lui Bohr şi un indiciu al veridicităţii sale.

Cel mai mare succes al acestei teorii constă în explicarea seriilor spectrale ale atomului de hidrogen. Cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu numărul cuantic $n_1 = 1$, se emite seria Lyman. Cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu număr cuantic $n_1 = 2$ se emite seria Balmer

(fig. 48 în care s-a notat cu H_α, H_β, H_γ etc., liniile succesive ale seriei Balmer) etc. Limita seriei se obține cînd se introduce în formulele acestora $n_2 = \infty$ în termenul curent. Această limită s-ar obține dacă electronul ar veni de la infinit din stare de repaus. Însă, atunci cînd electronul nu se găsește sub influența nucleului (la infinit) posedă o energie cinetică ce se adaugă la energia radiației care corespunde limitei seriei. Această energie cinetică nefiind cuantificată, avînd valori continue, după limita seriei se emite un spectru continuu (v. fig. 45).

Frecvența electronului pe orbită nu are o legătură cu frecvența liniilor spectrale. Cînd un electron trece de pe o orbită cu raza foarte mare pe una vecină cu raza foarte mare se emite o radiație cu frecvența apropiată de cea pe care o posedă electronul pe traiectorie. În acest caz, mecanismul cuantic se apropie de mecanismul de emisie clasic (*principiul corespondenței*).

Teoria lui Bohr explică și principiul de combinație al lui Rydberg-Ritz care constă în faptul că frecvența unei linii poate fi diferența a doi termeni spectrali ($\nu = T_2 - T_1$).

Termenii spectrali se explică pe baza principiului de frecvență al lui Bohr, după care :

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \tag{36}$$

sau în număr de undă :

$$\nu' = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} \tag{37}$$

Corelația între formulele (37) și (35) arată că termenii spectrali măsoară conținutul în energie corespunzător diferitelor stări cuantice ale atomului.

Teoria simplă a lui Bohr poate fi extinsă la atomi care posedă un singur electron optic (atomi hidrogenoizi : He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+} etc.).

Altă îmbunătățire a teoriei de mai sus se face ținînd seama de mișcarea nucleului. Prima corecție se face înlocuind în formule pe e — sarcina nucleului — cu Ze. Cînd o particulă se mișcă pe un cerc în jurul alteia de masă finită, atunci în acord cu legile dinamicii, particula centrală se mișcă pe un cerc în jurul centrului de greutate comun. Pentru a lua în considerare mișcarea relativă a nucleului de masă M, se înlocuiește în relațiile de mai sus masa electronului m cu masa redusă $\frac{mM}{m+M}$, obținîndu-se în acest caz :

$$\nu' = \frac{M}{m+M}\mathbf{R}Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{38}$$

Cu ajutorul acestei relaţii R. A. Millikan, J. Bowen, B. Edlen (1919 — 1934) au explicat spectrele atomilor hidrogenoizi.

Dacă se admite că masa atomului de heliu este de patru ori mai mare decît masa atomului de hidrogen, atunci, scriind relaţia pentru hidrogen şi heliu şi făcînd raportul :

$$\frac{M_{\mathrm{H}}}{m} = \frac{\frac{1}{4}\mathbf{R}_{\mathrm{He}} - \mathbf{R}_{\mathrm{H}}}{\mathbf{R}_{\mathrm{He}} - \mathbf{R}_{\mathrm{H}}} = 1839 \quad ; \quad \mathbf{R}_{\mathrm{M}} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{M}{m+M} \tag{39}$$

rezultă că masa protonului este de 1839 ori mai mare decît masa electronului, ceea ce concordă cu valoarea determinată pe altă cale ($M_{\mathrm{H}} = 1{,}673 \cdot 10^{-24}$g).

Potenţialul de ionizare (v. p. 153) al atomului de hidrogen se află cunoscînd limita seriei Lyman. Potenţialul de ionizare, pe baza teoriei lui Bohr, este dat de expresia generală (38), particularizată pentru hidrogen. Potenţialul de ionizare înmulţit cu sarcina elementară se numeşte *energie de ionizare* şi se exprimă în electronivolţi :

$$E = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n^2} \cdot \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}hcZ^2 \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \mathbf{R}h\,cZ^2 \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}hcZ^2 \frac{M}{m+M} = 13{,}59 \text{ eV} \quad ; \quad \frac{M}{m+M} = \frac{1837}{1838}, \text{ iar } Z = 1.$$

Explicarea spectrelor de raze X prin teoria lui Bohr. W. Kossel (1920) a interpretat spectrele de rază X pe baza teoriei lui N. Bohr. H. G. J. Moseley a arătat că frecvenţa liniilor K_α ale diferitelor elemente este proporţională cu $(Z - \sigma)^2$ şi că se poate scrie numărul de undă :

$$\nu' = \frac{3}{4}\mathbf{R}\,(Z-1)^2 \tag{40}$$

pentru linia K_α (de raze X). Scriind această relaţie în alt mod :

$$\nu' = \mathbf{R}\,(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}\mathbf{R}\,(Z-1)^2 \tag{41}$$

se observă imediat analogia cu relaţiile lui Bohr ($\mathbf{R}$ — constanta lui Rydberg). Pentru linia L_α se obţine:

$$\nu' = \mathbf{R}\,(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \tag{42}$$

unde constanta σ poartă numele de *constantă de ecran* şi este egală cu 7,4 pentru întreaga serie L. Expresia $(Z - 1)^2$, comparată cu Z^2 din ecuaţia similară pentru atomii hidrogenoizi (38), indică faptul că în afară de electronul căruia i se datoreşte procesul de emisie şi absorbţie mai există un electron în jurul nucleului care micşorează (ecranează) sarcina Z a nucleului cu o unitate, de aceea se scrie $Z - 1$. Radiaţia K_α apare atunci cînd electronii razelor catodice excită un electron de pe orbita cea mai interioară şi apoi electronul care lipseşte este înlocuit cu alt electron de pe orbita imediat superioară. Dacă golul din prima orbită este completat de un electron ce corespunde numărului cuantic $n = 3$ apare radiaţia K_β etc... (fig. 49). Constanta de ecran σ are aceeaşi valoare pentru o serie dată. Atunci cînd Z creşte şi numărul de electroni creşte, straturile electronice interioare exercită o acţiune de micşorare a sarcinii nucleului, o ecranare a acesteia, motiv pentru care în formulele de mai sus se scrie $Z - \sigma$. Constanta de ecran manifestă anumite neregularităţi care reflectă

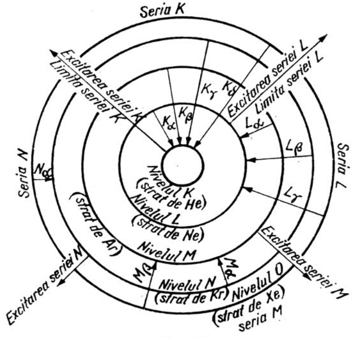


Fig. 49

unele schimbări în structura stratului de electroni. Atracţia electronilor de sarcinile nucleare din ce în ce mai mari implică energii de excitare tot mai mari. Din această cauză, liniile analoge ale unei serii de raze X se deplasează spre lungimile de undă scurte, pe măsura creşterii numărului atomic. Orbitele straturilor interne au raze din ce în ce mai mici, pe mă-

sură ce numărul atomic creşte. Spectrul de raze X scoate în evidenţă existenţa unei regularităţi în construcţia straturilor de electroni.

Spectrele altor atomi. Spectrele atomilor mai grei conţin un număr mai mare de linii. Cele mai simple sînt cele ale metalelor alcaline, iar cele mai complicate sînt cele ale gazelor rare. Spectrele ,,optice'' ale elementelor se produc prin excitarea unui electron de valenţă pe un nivel posibil de energie al atomului şi emisia unei cuante de aceeaşi frecvenţă ca şi cea absorbită. Excitarea electronilor se poate face prin ciocnire cu electroni sau termic (în flăcări). Spectrele optice ale elementelor din aceeaşi grupă sînt asemănătoare, fapt care reflectă aceeaşi construcţie a stratului exterior. Spectrul sodiului constă din linii care se grupează în patru serii distincte : seria fină (Sharp), principală, difuză şi fundamentală. Denumirile acestor serii nu reflectă caracteristicile lor. De exemplu, seria fundamentală nu este o serie fundamentală etc. Numărul de undă al acestora este dat de formule mai complicate. Liniile seriei fundamentale (seria A. Bergmann) sînt date de relaţia :

$$\nu' = K\left[\frac{1}{(3-0{,}1465)^2} - \frac{1}{(m-0{,}01)^2}\right] \tag{43}$$

unde $m = 4,\ 5,\ 6$, şi K constantă sau în scrierea generală a lui H. N. Russell — F.A. Saunders :

$$\nu' = (3\ {}^2D) - (m\ {}^2F)\quad m = 4,\ 5,\ 6.... \tag{44}$$

Ultima relaţie arată că numărul de undă este dat de diferenţa unor termeni (dublet D şi dublet F). În locul numerelor cuantice întregi din spectrul hidrogenului apar numere cuantice fracţionate numite ,,numere

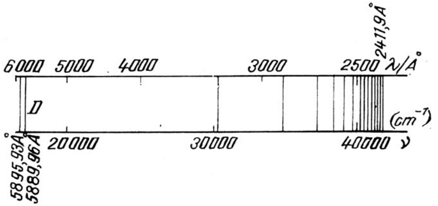


Fig. 50

cuantice efective''. În seriile metalelor alcaline se observă, la o analiză fină, grupe de cîte două linii (— dubleţi, dubletul sodiului — fig. 50).

Din studiul spectrelor s-a stabilit că electronii sînt aranjaţi în straturi şi substraturi.

Experienţa J. Franck şi G. Hertz (1914). Studiul potenţialelor critice confirmă direct existenţa nivelelor de energie staţionară şi deci cuantificarea energiei atomilor.

Potenţialul care transmite energia cerută ca un electron într-un atom să treacă de pe un nivel inferior pe altul superior sau altfel spus ca atomul din starea fundamentală să treacă într-o stare excitată, se numeşte *potenţial critic*. Se deosebesc potenţiale critice de excitare, de ionizare şi de rezonanţă. Se numeşte *potenţial de ionizare*, potenţialul necesar pentru a deplasa un electron exterior al atomului normal la infinit. Atomul se transformă în ion. El se măsoară prin tensiunea de accelerare a electronilor dintr-un tub ce conţine gazul respectiv.

Cînd excitarea atomului se face din starea fundamentală în prima stare excitată, atomul excitat poate reveni la starea fundamentală, emiţînd o radiaţie de frecvenţă egală cu cea absorbită la excitare. Potenţialul respectiv exprimat în volţi se numeşte *potenţial de rezonanţă* (radiaţie de rezonanţă).

Atomul absoarbe energia sub formă de radiaţii şi sub formă de energie mecanică prin ciocnire cu particule ce conţin energii cinetice diferite. J. Franck şi G. Hertz (1914) au urmărit ciocnirile electronilor proveniţi dintr-un filament incandescent de platină *1* (fig. 51) cu atomii vaporilor de mercur aflaţi într-un tub de cuarţ analog unei triode la presiunea de 1 mm Hg. Se poate varia tensiunea de accelerare V_1 între filamentul *1* şi grila *2* cu ajutorul potenţiometrului *5*. Viteza electronilor între grila *2* şi placa *3* se măsoară prin aplicarea unei mici contratensiuni V_2 care poate fi variată cu potenţiometrul *6*. Grila captează electronii care şi-au pierdut energia datorită unor ciocniri neelastice cu atomii de mercur din tub. Pe măsură ce tensiunea de accelerare creşte, ciocnirile fiind elastice, adică fără transfer de energie cinetică electronii ajung pe placa *3* şi indică un curent care creşte cu tensiunea de accelerare după o lege a lui Ohm. Dacă se aplică o contratensiune V_2 de circa 0,5 V între placa *3* şi grila *2*, se constată că intensitatea curentului creşte pînă cînd tensiunea de accelerare atinge valoarea de 4,9 V. Dacă energia cinetică a electronilor atinge energia corespunzătoare primului potenţial critic (potenţialul de rezonanţă = 4,9 V), ciocnirile electronilor cu atomii de mercur nu mai sînt elastice, electronii cedează energia cinetică atomilor şi nu mai ajung pe placa *3*, intensitatea curentului scade (indicat de galvanometrul *4*). Atomul care se excită, după un timp de relaxare emite energia de rezonanţă sub formă de radiaţii. Între energia corespunzătoare acestei tensiuni şi cea a cuantei radiate, există relaţia (A. Einstein — 1905):

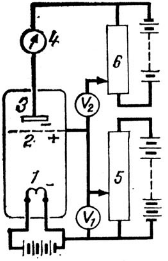


Fig. 51

$$eV = h\nu. \tag{45}$$

Din valoarea potenţialului de rezonanţă se poate calcula lungimea de undă a radiaţiei emise :

$$\lambda = \frac{hc}{Ve} = \frac{300 \cdot 6{,}62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 4{,}90} = 2537 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 2537\ \text{Å}$$

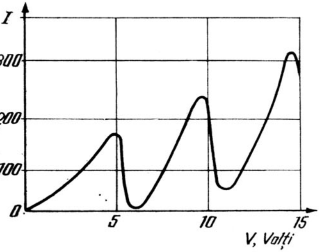


Fig. 52

Mărind tensiunea de accelerare, curentul scade aproape la zero datorită ciocnirilor neelastice, pentru ca apoi să crească din nou. Se obţine un al doilea maxim la potenţialul accelerator $2 \cdot 4{,}9$ V după care apare o altă scădere bruscă a intensităţii curentului. În acest caz electronul îşi cedează energia în două ciocniri neelastice succesive, aducînd pe rînd doi atomi la prima treaptă de excitare etc. (fig. 52).

Cu un dispozitiv puţin modificat, atomii pot fi aduşi în stări superioare de excitare. La valoarea de 10,44 V are loc o creştere bruscă a curentului. Energia respectivă corespunde limitei seriei spectrale a mercurului.

Electronii acceleraţi ionizează prin şoc, atomii din tub. Electronul este expulzat din atomul care se ionizează. Din fig. 52 se observă că atomii, absorb energia cinetică a electronilor în mod cuantificat. Dacă atomii ar absorbi energia în orice cantităţi, graficul respectiv ar reprezenta legea lui Ohm.

Tensiunea sau potenţialul de ionizare este o constantă caracteristică pentru fiecare element. Ea este o măsură a tendinţei de a pierde electroni. Se pot extrage unul, doi sau mai mulţi electroni. Potenţialele de ionizare sînt din ce în ce mai mari, fiindcă al doilea, al treilea etc. electron este scos dintr-un ion pozitiv care are un exces de sarcini pozitive faţă de numărul de electroni, şi care, prin urmare, reţine mai puternic electronii rămaşi.

Energia necesară ionizării primului electron (tabelul 34) al heliului este : $24{,}5 \cdot 23{,}06 = 504{,}97$ kcal/mol. Această energie este mult mai mare

decît cea care se manifestă în reacţiile chimice obişnuite, deci heliul este un atom inert din punct de vedere chimic.

Tabelul 34. **Potențialul de ionizare al primului electron**

H							He
13,59							24,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5,4	9,3	8,3	11,2	14,5	13,5	17,3	21,5
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5,1	7,6	6,0	8,1	11,1	10,3	12,9	15,7
K	Ca					Br	K
4,3	6,0					11,3	13,9
Rb						I	Xe
4,1						10,4	12,0

Atomul lui Bohr nu a putut fi dezvoltat pentru alți atomi și nu a permis calculul spectrelor atomului de heliu și nici al moleculei de hidrogen.

Se vorbea de criza teoriei lui Bohr. După teoria simplă a lui Bohr au urmat două etape : prima, în care Bohr şi Sommerfeld au perfecţionat acest model (pînă în anul 1925). S-au obţinut unele rezultate remarcabile în interpretarea generală a păturilor electronice. Aceasta este etapa teoriei cuantice vechi. A doua etapă se bazează pe mecanica ondulatorie (mecanica cuantică), care a permis o teoretizare mult mai avansată a unor fenomene importante.

MODELUL ATOMIC AL LUI A. SOMMERFELD

Numărul cuantic principal n **și orbital** l**.** Studiind spectrul atomului de hidrogen cu un spectrograf cu mare putere de rezoluție se observă că liniile seriilor sînt formate din mai multe linii. Această structură fină apare și la alte elemente. A. Sommerfeld (1915) a explicat structura fină a liniilor spectrale, admițînd că electronul se mişcă pe o elipsă pentru a cărei caracterizare sînt necesari doi parametri n şi l. În această ipoteză nucleul ocupă unul din focare. Posibilitatea mişcării electronului pe o orbită eliptică mărește numărul stărilor cuantice.

Pentru un strat dat caracterizat de n, vor fi diferite substraturi după valorile lui l. Energia acestor substraturi este aceeași, fiind definită de numărul cuantic principal. Cînd mai multe stări ale unui electron au aceeași energie, ele se numesc *degenerate.*

Momentul cantității de mişcare a electronului pe o orbită eliptică (momentul cinetic) se poate descompune în două componente, una după raza vectoare r și cealaltă perpendiculară pe aceasta.

Vor trebui scrise două condiţii de cuantificare, una pentru momentul cinetic orbital şi a doua pentru momentul cinetic radial :

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, \mathrm{d}\varphi = n\varphi h \tag{46}$$

şi

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} p_r \, \mathrm{d}r = n_r \, h \tag{47}$$

unde $\vec{p_\varphi} = (m\vec{v} \cdot \vec{r})$ este *momentul cinetic orbital* (un vector perpendicular pe planul orbitei) şi p_r este *momentul cinetic radial* iar n_φ este *numărul cuantic azimutal* şi n_r *numărul cuantic radial*. Întrucît periodicitatea este concomitentă pentru φ şi r, se poate scrie :

$$\oint (p_\varphi \, d\varphi + p_r \, dr) = (n_\varphi + n_r) \, h = nh \tag{48}$$

unde $n = n_\varphi + n_r$ este *numărul cuantic principal*. Pentru forţe centrale, p_φ este constant. În aceste condiţii p_φ se scoate de sub integrala (46) şi integrînd între 0 şi 2π se obţine :

$$p_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi} \tag{49}$$

Alte concluzii valoroase ale calculului sînt că energia totală este funcţie de semiaxa mare a elipsei :

$$E_{tot} = -\frac{Ze^2}{2a} \tag{50}$$

Semiaxa mare a depinde numai de numărul cuantic principal :

$$a = \frac{n^2 \, h^2}{4\pi^2 \, mZe^2} \tag{51}$$

Aceste două rezultate sînt identice cu cele obţinute de Bohr pentru orbite circulare. Se mai găseşte că axa mică b a elipsei este proporţională cu numărul cuantic azimutal :

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\varphi}{n} \tag{52}$$

Numărul cuantic principal n determină semiaxa mare, iar cel azimutal n_φ semiaxa mică şi excentricitatea elipsei. Cînd $n_\varphi = n$, $b = a$ şi traiectoria este un cerc. Pentru n_φ egal cu 1, 2, 3... n^{-1} traiectoriile sînt elipse. Intruct n_φ nu poate fi nul (cazul corespunde unei drepte ce traversează nucleul) şi momentul cinetic trebuie să fie diferit de zero pentru toate stările atomului. Această concluzie fiind infirmată de experienţă

se introduce un nou număr cuantic ***secundar***, ***orbital*** sau ***azimutal*** l care cuantifică momentul cinetic al atomului :

$$l = n_\varphi - 1 \tag{53}$$

Numărul cuantic orbital l poate lua valorile 0,12,.... $(n - 1)$.

Componenta impulsului perpendiculară pe raza vectoare înmulţită cu raza vectoare, dă momentul cantităţii de mişcare orbitale. Pe baza ipotezei lui N. Bohr, momentul cantităţii de mişcare orbitale p_l (momentul cinetic orbital) ia valori care sînt multipli întregi ai unităţii de impuls $\frac{h}{2\pi}$ (analog relaţiei 25) :

$$p_l = mvr = l\frac{h}{2\pi}$$

în care l este numărul cuantic orbital. Fiecărei valori al lui n (lungimi ale axei mari) îi corespund diferite valori ale lui l (lungimi ale axei mici). Pentru un numr cuantic $\varphi < n$ sînt posibile n orbite, o orbită circulară şi $(n - 1)$ orbite eliptice. Deci se realizează mai multe stări cuantice.

Variaţia vitezei electronului pe orbită (mai mare în apropierea nucleului) determină variaţia masei sale conform teoriei relativităţii şi apare o mişcare de precesie a orbitei acestuia în jurul nucleului. Substraturile cu numere cuantice orbitale diferite au valori diferite ale energiei, ceea ce permite explicarea ***structurii fine*** a liniilor spectrale.

În acest caz nu se găsesc în spectru liniile corespunzătoare tuturor tranziţiilor posibile între noile nivele energetice. Pentru concordanţa cu experienţa se introduc reguli de selecţie, de interdicţie a tranziţiilor. Sînt permise numai tranziţiile în care variaţia lui l este plus sau minus unu : $\Delta l = \pm 1$ (regulă de selecţie).

Numărul cuantic de spin s. Liniile spectrale sînt formate din grupe apropiate de linii, numite multipleţi (dubleţi = linii duble, tripleţi = linii triple etc). Structura de multipleţi a liniei spectrale a fost explicată de S. Goudsmidt şi G. E. Uhlenbeck (1925) prin ipoteza că electronul în afara mişcării de rotaţie în jurul nucleului se roteşte şi în jurul axei proprii. Rotaţia (to spin = a roti) se face fie într-un sens, fie în sens invers, momentul cantităţii de mişcare (momentul cinetic) al ei putînd fi : $\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$ sau $-\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$ unde $\pm\frac{1}{2} = s$ este ***numărul cuantic de spin.*** Deci electronii posedă un moment cinetic orbital şi un moment cinetic al spinului.

Mişcarea electronului pe orbită dă naştere unui curent circular Acest curent este echivalent cu o foiţă magnetică al cărui *moment magnetic orbital* μ este :

$$\mu = \frac{iS}{c} \tag{53}$$

în care i este intensitatea curentului, S suprafaţa închisă de orbită şi c viteza luminii. Întrucît

$$S = \pi r^2 \quad \text{şi} \quad i = \nu e = \frac{v}{2\pi r} e \tag{54}$$

unde r este raza orbitei, e sarcina elementară, ν frecvenţa şi v viteza electronului se obţine pentru μ:

$$\mu = \frac{vre}{2c} \tag{55}$$

Ţinînd seamă de expresia momentului cinetic orbital, se obţine *momentul magnetic orbital al electronului*:

$$\mu_l = l \frac{eh}{4\pi mc} = l\mu_0 \tag{56}$$

unde μ_0 se numeşte *magnetonul lui Bohr* (Şt. Procopiu — 1912).

Mişcarea de spin a electronului dă naştere *momentului magnetic de spin* dat de relaţia:

$$\mu_s = 2s\mu_0 . \tag{57}$$

Aceşti magneţi interacţionează între ei. Atît momentele cinetice cît şi cele magnetice sînt mărimi vectoriale care se compun vectorial. Suma vectorială a celor două momente se obţine adunînd numerele cuantice:

$$\vec{l} + \vec{s} = \vec{j} \tag{58}$$

unde j este *numărul cuantic intern*. Vectorul $\vec{s}$ poate avea două orientări faţă de vectorul $\vec{l}$, paralel şi antiparalel. Proiecţia vectorului $\vec{s}$ pe o direcţie privilegiată poartă numele de *număr cuantic magnetic de spin* m_s şi are valorile $\pm \frac{1}{2}$. Adunarea vectorială a lui $\vec{l}$ şi $\vec{s}$ se reduce la suma algebrică a lui l şi m_s. Datorită spinului, fiecare nivel (n, l) al unui electron se scindează în două subnivele apropiate (scindare în dublet), pentru care $j_1 = l + \frac{1}{2}$, $j_2 = l - \frac{1}{2}$.

Pentru mai mulţi electroni, momentul cinetic al spinului şi cel orbital al tuturor electronilor interacţionează între ele. În aproximaţia numită *cuplaj H. N. Russell — F. A. Saunders*, în care se admite că interacţiunea interelectronică este mare în raport cu interacţiunea spin — orbită, se introduce un *număr cuantic orbital total* $\vec{L} = \Sigma_i \vec{l}_i$ şi un *număr*

cuantic de spin total $\vec{S} = \Sigma_i \vec{s}_i$. Suma vectorială a acestora dă *numărul cuantic total intern* al atomului :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{59}$$

care caracterizează momentul total al atomului.

Valorile acestor numere cuantice definesc termenii spectrali ai unui atom care posedă anumiți electroni. Nivelele de energie (termenii spectrali) se notează, de exemplu, astfel : $3\,^2P_{\frac{1}{2}}$ unde 3 este numărul cuantic principal, 2 este multiplicitatea $(2S + 1)$, ceea ce arată că termenul spectral este un dublet, iar 1/2 este valoarea numărului cuantic intern. Notația a fost introdusă de H. N. Russell și F. A. Saunders în 1925. În general se notează cu literele mari $S, P, D, F, G, H \cdots$ termenii pentru care L este egal cu 0, 1, 2, 3, 4, 5. Electronii cu $l = 0,1,2,3$ se numesc electroni $s, p, d, f, \cdots$ Pentru electronii p, multiplicitatea maximă rezultă din tabelul 35, în care un electron împreună cu sensul de rotire este notat printr-o săgeată.

Nucleele atomilor execută o mișcare de rotație în jurul axei proprii. Adică nucleele atomilor au spin. Scindarea liniilor spectrale provenită din această cauză se numește *structură hiperfină*. Ea se observă greu, deoarece liniile spectrale respective sînt foarte apropiate.

Tabelul 35. **Multiplicitatea maximă pentru un număr diferit de electroni** p

Numărul electronilor p	1	2	3	4	5	6
Sensul posibil al spinilor	↑	↑↑ ↓↑	↑↑↑ ↓↑↑	↑↑↑↓ ↑↑↓↓	↑↑↑ ↓↓	↑↑↑ ↓↓↓
S	1/2	1 0	3/2 1/2	1 0	1/2	0
Multiplicitatea $2S + 1$	2	3 1	4 2	3 1	2	1
Notație	^2P	^3D ^1D	^4F ^2F	^3G ^1G	^2H	^1I

Număr cuantic magnetic m. În absența unui cîmp electric sau magnetic exterior, cele trei numere cuantice n, l și s descriu satisfăcător spectrele atomilor. Liniile spectrale emise de un atom într-un cîmp magnetic se scindează (efect P. Zeeman — 1889). Același lucru se întîmplă și într-un cîmp electric (efect J. Stark — 1910). A. Sommerfeld (1916) a interpretat aceasta în sensul că momentele magnetice ale atomilor nu pot lua decît direcții determinate într-un cîmp magnetic. Are loc o *cuantificare în spațiu*. O. Stern și W. Gerlach (1921) trecînd un flux de atomi de argint care posedă moment magnetic, printr-un cîmp magnetic neomogen, au observat o scindere a fasciculului, ceea ce dovedește că momentele magnetice se orientează în două sensuri opuse În cazul argintului, momentul orbital este zero și rezultatul experienței

se datoreşte numai momentului de spin. Pentru un electron s (argint, metale alcaline) $s = \pm \frac{1}{2}$, $l_1 = 0$ de unde $j_1 = l_1 + s_1 = -\frac{1}{2}$ sau $j_2 = +\frac{1}{2}$. Deci se obţin dubleţi. Multiplicitatea este dată de $r = 2S + 1$ şi $r = 2L + 1$ (dacă $S > L$). Experienţa demonstrează desigur cuantificarea în spaţiu.

Momentul magnetic orbital plus momentul magnetic al spinului dau momentul magnetic al unui electron. Rezultanta vectorială a momentelor magnetice ale electronilor dă momentul magnetic al atomului.

S-a observat că proiecţia momentului cantităţii de mişcare orbitale a electronului $\left(\vec{p}_l = \vec{l} \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$ pe liniile de forţă ale cîmpului magnetic trebuie să fie un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$:

$$p_l \cos \alpha = m \frac{h}{2\pi} \tag{60}$$

unde α este unghiul dintre cîmpul magnetic şi vectorul $\vec{l}$, iar m este *numărul cuantic magnetic*. Acesta poate varia între $-l$ prin zero la $+l$. Regulile de selecţie sînt $\Delta m = \pm 1$ sau 0. Regulile de selecţie se iau în considerare pentru motivul că numărul liniilor observate este mai mic decît cel posibil.

Pentru un număr cuantic orbital l, corespund $2l + 1$ valori pentru m, adică în cîmp magnetic, fiecare substrat l se scindează în $2l + 1$ nivele, cu conţinut diferit în energie, între care se fac tranziţii pe baza regulilor de selecţie respective.

Există un *număr cuantic magnetic total M* care este suma vectorială a momentelor electronilor individuali. Dacă $S = 0$, M poate lua valori întregi între $-L$ şi $+L$; în caz contrar M poate fi un multiplu impar de $\frac{1}{2}$ cuprins între $+J$ şi $-J$.

MODELUL VECTORIAL AL LUI H. N. RUSSELL ŞI F. A. SAUNDERS

Studiul atomilor cu mai mulţi electroni ridică problema compuneri momentelor orbitale şi de spin. Compunerea momentelor se face vectorial, deci interesează pe lîngă mărimea momentelor şi orientarea lor. Întrucît momentele cinetice sînt definite de numere cuantice, compunerea momentelor se face adunînd numerele cuantice.

Ipoteza că toate momentele orbitale ale tuturor electronilor dintr-un atom se pot aduna vectorial separat spre a da numărul cuantic orbital total L şi toate momentele de spin se pot aduna vectorial separat pentru a da numărul cuantic de spin total S care se pot combina apoi vectorial spre a da numărul cuantic intern total J poartă numele de *cuplaj Russell — Saunders* sau *cuplaj LS*. Cuplajul LS sau cuplajul normal se aplică atunci cînd interacţiunea spin — orbită este mică în raport cu interacţiunea interelectronică.

Cînd interacţiunea spin-orbită este puternică se adună vectorial fiecare număr cuantic orbital l cu s pentru fiecare electron şi j care rezultată se adună vectorial spre a da numărul cuantic intern total J. Cuplajul se numeşte jj.

Modelul vectorial, cuplajul LS al lui Russell-Saunders descrie cu exactitate atomii uşori cu număr atomic mic. Pentru atomi grei, cuplajul indicat este jj.

Momentele rezultante ale învelişurilor electronice interne complete sînt nule prin compensaţie. În consecinţă interesează compunerea momentelor electronilor din învelişul exterior incomplet.

În cuplajul Russell-Saunders, pentru doi electroni s ($l_1 = l_2 = 0$), $2s2s$ (Be) sau $3s3s$ (Mg) antiparaleli conform principiului lui Pauli (v. p. 208), singura valoare a lui $S = 0$ şi deci $J = 0$. Multiplicitatea este $2S + 1 = 1$. Se obţine deci un singlet $^1S_0$.

Tabelul 36. **Termenii spectrali pentru un electron p şi unul d**

	Singleţi ($S = 0$)			Tripleţi ($S = 1$)				
J	1	2	3	0	1	2	3	4
$L=1$	$^1P_1$			$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$		
$L=2$		$^1D_2$			$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$	
$L=3$			$^1F_3$			$^3F_2$	$^3F_3$	^3F

Pentru doi electroni, unul s şi celălalt p, de exemplu $3s\,3p$ rezultă $l_1 = 0$, $l_2 = 1$ deci $L = 1$, pe cînd S poate fi 0 sau 1. Deci J are valorile: $J = 1$; $J = 2, 1, 0$. Termenii corespunzători vor fi: $^1P_1$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$.

Pentru un electron p ($l_1 = 1$) şi unul d ($l_2 = 2$) rezultatele sînt date în tabelul 36.

Interpretarea spectrelor metalelor alcaline. Metalele alcaline au un singur electron (mult mai periferic decît cei interiori de tip gaz rar) care determină spectrele. Numărul cuantic de spin este $s = \frac{1}{2}$. Numărul cuantic de spin total este $S = \frac{1}{2}$ şi deci multiplicitatea $2S + 1 = 2$. Termenii spectrali posibili ai metalelor alcaline sînt daţi în tabelul 37.

Tabelul 37. **Termenii posibili ai metalelor alcaline**

n \ l	0(s)	1 (p)	2 (d)	3 (f)
1	$1s\ (^2S_{1/2})$			
2	$2s\ (^2S_{1/2})$	$2p\ (^2P_{1/2}),\ 2p(^2P_{3/2})$		
3	$3s\ (^2S_{1/2})$	$3p\ (^2P_{1/2}),\ 3p(^2P_{3/2})$	$3d\ (^2D_{3/2}),\ 3d(^2D_{5/2})$	
4	$4s\ (^2S_{1/2})$	$4p\ (^2P_{1/2}),\ 4p(^2P_{3/2})$	$4d\ (^2D_{3/2}),\ 4d(^2D_{5/2})$	$4f\ (^2F_{5/2}),\ 4f(^2F_{7/2})$

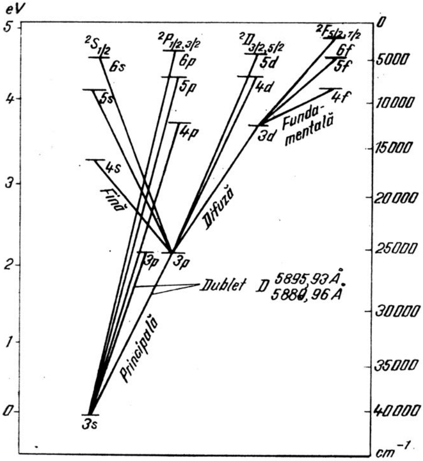


Fig. 53

Ţinînd seama de reguliile de selecţie, Δn = oricare, $\Delta l = \Delta L = \pm 1$ şi $\Delta j = 0, \pm 1$, care limitează tranziţiile, nu apar decît anumiţi

termeni care respectă aceste relații. Seriile fină (sharp), principală, difuză și fundamentală corespund la tranziții între termenii $S \rightarrow P$, $P \rightarrow S$, $D \rightarrow P$ și $F \rightarrow D$ respectiv. Se observă că seria fundamentală de emisie a sodiului poate fi reprezentată de relația :

$$nf\,({}^2F_{5/2,7/2}) \longrightarrow 3d\,({}^2D_{3/2,5/2}) \tag{61}$$

Starea fundamentală a sodiului la 300°C este reprezentată de un dublet ${}^2S_{1/2}$. De pe nivelul 3 s un electron nu poate trece decît pe nivelul 3 p în acord cu regula $\Delta L = \pm\,1$. „Dubletul D'' foarte cunoscut al sodiului în seria principală corespunde faptului că spinul electronului determină două valori pentru dubleții ${}^2D$ adică ${}^2D_{3/2}$ și ${}^2D_{5/2}$.

În diagrama tip W. Grotrian (fig. 53), pentru simplificare sînt marcate toate liniile ca singlet și numai 3 p sub forma de dublet.

MECANICA CUANTICĂ

Mecanica atomului a fost dezvoltată de W. Heisenberg (1925) pe baza calculului matriceal în mod pur matematic, fără un model de atom, și pe baza mecanicii ondulatorii de E. Schrödinger (1926), ținînd seamă de ideile lui Louis de Broglie (1924). După de Broglie, particulele elementare posedă un caracter dublu de particulă sau de undă. O particulă de masă m și viteză v poate fi descrisă în comportarea sa de o undă asociată care are o lungime de undă λ, dată de relația :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \tag{62}$$

în fenomene în care se relevă aspectul ondulatoriu al acestei particule.

În cazul unei orbite circulare, admițînd că împreună cu electronul se propagă o undă asociată staționară, dacă perimetrul orbitei este un multiplu întreg n al lungimii de undă se obține :

$$2\pi\,r = n\,\lambda = \frac{nh}{m\,v}$$

de unde

$$mvr = n\,\frac{h}{2\pi} \tag{63}$$

Cînd atomul se află într-o stare staționară nu sînt posibile orbite electronice arbitrare, ci numai acelea al căror moment al cantității de mișcare mvr este un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$. Această condiție de cuantificare introdusă de Bohr, ca un postulat, decurge aici din proprietățile

ondulatorii ale electronului, fără altă ipoteză. Și celelalte numere cuantice se pot explica în mecanica ondulatorie fără postulatele lui Bohr.

C. Davisson și L. H. Germer (1927) și apoi G. P. Thomson, realizînd difracții cu razele catodice prin foițe metalice, din urmele de pe clișeele fotografice, au determinat pe λ care intră în relația (62). O. Stern și E. D. Estermann au folosit raze formate din atomi cu care au obținut fenomene de difracție (1930).

Studiul vibrațiilor se face cu ecuația undelor. Fie a elongația unei mișcări ondulatorii (de exemplu vibrația unei coarde) care se propagă cu viteza v în lungul axei x, la timpul t. Ecuația acestei mișcări este:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} \tag{64}$$

Cu o soluție de forma: $a = f(x) f'(t)$ unde $f'(t) = A \sin 2\pi\nu t$, A fiind amplitudinea (unde staționare armonice de-a lungul unei coarde întinse fixată la capete), ecuația (64) ia forma (eliminînd timpul, și ținînd seamă că $v = \nu\lambda$):

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \tag{65}$$

cu soluția $f(x) = f(x_0) \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$ sau $f(x) = f(x_0) \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$.

Pentru fenomene ondulatorii tridimensionale, înlocuind pe $f(x)$ cu $\psi(x, y, z)$, se obține:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -4 \frac{\pi^2}{\lambda^2} \psi \tag{66}$$

și înlocuind:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta \tag{67}$$

care este *operatorul lui Laplace*, ecuația (66) se poate scrie:

$$\Delta\psi = -4 \frac{\pi^2}{\lambda^2} \psi \tag{68}$$

Ținînd seama de relația (62) și de relația $E_{tot} - E_p = 1/2\, mv^2$, se obține ecuația lui Schrödinger:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{tot} - E_p) \psi = 0. \tag{69}$$

Funcțiile f (x), soluții ale ecuației (65) se numesc *funcții proprii*. Acestea sînt soluții numai pentru anumite valori ale lui λ, numite *valori proprii*. La capetele corzii de lungime L care vibrează staționar, f $(x) = 0$ iar în interior f (x) este finită și univocă. Aceste condiții la limită sînt satisfăcute numai dacă parametrul x ia anumite valori, numite valori proprii, pentru care se poate scrie că lungimea coardei L este un multiplu întreg de $\frac{\lambda}{2}$, adică:

$$L = n \frac{\lambda}{2} \tag{70}$$

unde n este un număr întreg. Cu această relație, funcția f (x) devine:

$$\mathrm{f}(x) = \sin \frac{n\pi}{L} x \cdot \tag{71}$$

Valorile parametrului x din relația (71) se numesc valori proprii. Se observă că este vorba de un spectru discret de valori proprii. Altfel spus vibrația coardei fixată la capete este cuantificată. Funcțiile corespunzătoare (71) se numesc funcții proprii. Pentru cazul tridimensional funcția proprie $\psi(x, y, z)$ este o soluție staționară a ecuației (69) dacă E_{tot} este un spectru discret (discontinuu) de valori proprii. Acestor valori proprii le corespund nivelele energetice din atomul lui Bohr.

În mecanica cuantică, starea sistemelor se descrie cu ajutorul unor funcții și operatori. *Operatorul* este o mărime simbolică ce reprezintă comenzi de operații matematice care se execută asupra funcțiilor care le urmează. La orice mărime fizică observabilă F din mecanica clasică îi corespunde un operator $\mathcal{F}$ în mecanica cuantică. Substituirea mărimilor observabile F cu operatori se face ținînd seama de regulile:

1. O coordonată de poziție se multiplică prin ea însăși, deci x se înlocuiește cu operatorul $\mathcal{X}$.

2. Un moment conjugat p al unei coordonate de poziție x, se transformă în $\frac{h}{2\pi i}$ care multiplică derivata $\frac{\partial}{\partial x}$; deci mv_x devine $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$.

Toate celelalte mărimi se exprimă în funcție de coordonatele de poziție și de momentele lor conjugate. În acest sens, operatorul energiei potențiale care este o funcție de coordonate este dat de multiplicarea cu expresia energiei potențiale în forma clasică:

$$E_p(x, y, z) \rightarrow \mathcal{E}(x, y, z) \tag{72}$$

Energia cinetică devine:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} [(mv_x)^2 + (mv_y)^2 + (mv_z)^2] \rightarrow \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta. \tag{73}$$

Hamiltonianul devine :

$$H = E_{cin} + E_p \rightarrow \mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \mathcal{E}(x,y,z) \tag{74}$$

cu care se scrie ecuaţia valorii sale proprii :

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + \mathcal{E}\psi = E_{tot}\psi. \tag{75}$$

Aceasta este *ecuaţia lui Schrödinger*. În acest caz, aplicîndu-se un operator funcţiei ψ se obţine funcţia înmulţită cu o constantă E_{tot}. O funcţie care satisface această condiţie se numeşte funcţie proprie a operatorului respectiv. Aceasta este ecuaţia valorii proprii a operatorului hamiltonian. Constanta E_{tot} reprezintă energia totală a sistemului.

Ecuaţia valorii proprii leagă mărimile observabile (E_{tot} în acest caz) de operatori şi funcţiile care descriu sistemul.

Pătratul funcţiei ψ, adică $\psi\psi$ dv sau dacă funcţia ψ este complexă, produsul între ψ şi conjugata ei ψ^*, $\psi\psi^*$ dv reprezintă probabilitatea ca particula să se găsească la momentul dat în elementul de volum dv (sensul fizic al lui ψ, Max Born-1926). Probabilitatea, în funcţie de distanţă, are minime şi maxime. Ultimele pot fi considerate „orbite'' ale electronilor în atom. Pentru acest motiv, funcţiile proprii se mai numesc *funcţii orbitale* sau *orbitali*.

Funcţiile proprii satisfac condiţiile de normare şi ortogonalitate. Condiţia de normare :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 \, dv = 1 \tag{76}$$

exprimă adevărul că probabilitatea de a găsi particula în tot spaţiul este egală cu 1, ceea ce reprezintă certitudinea. Condiţia de ortogonalitate afirmă că o particulă nu se poate găsi simultan în două stări diferite. Probabilitatea de a găsi particule atît în starea descrisă de ψ_i cît şi în starea descrisă de ψ_j este deci zero :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \, \psi_j \, dv = 0 \tag{77}$$

În mecanica cuantică, valoarea medie a unei mărimi mecanice $\bar{A}$, căreia îi este ataşat un operator $\mathcal{A}$, este dată de integrala :

$$\bar{A} = \frac{\int \psi \, \mathcal{A} \, \psi \, dv}{\int \psi\psi \, dv}. \tag{78}$$

Ca exemplu se calculează energia potențială medie a unui electron într-un cîmp de forță central al protonului. Operatorul energiei potențiale este $-\frac{e^2}{r}$. Expresia (78) devine:

$$\overline{E}_p = \frac{\int_0^\infty \psi\left(-\frac{e^2}{r}\right)\psi\, 4\,\pi\, r^2\, \mathrm{d}r}{\int_0^\infty \psi\psi\, 4\,\pi\, r^2\, \mathrm{d}r} = -\frac{e^2}{a} = -\frac{4\pi^2\, me^4}{h^2} \qquad (79)$$

unde:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a}}$$

și

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}529\ \text{Å}$$

Numărătorul expresiei (79) reprezintă o sumă a cantității $\frac{e^2}{r}$ pentru toate valorile lui r, înmulțită cu probabilitatea de a găsi electronul la diferitele distanțe r, adică $\psi^2 4\pi r^2$, iar numitorul este suma acestor probabilități pentru toate valorile lui r. Numitorul este egal cu 1, deoarece funcțiile sînt normate. Rezultatul este același ca și în teoria lui Bohr. Funcția ψ este orbitala unui electron s.

A t o m u l d e h i d r o g e n. Pentru un electron, ecuația monodimensională a lui Schrödinger se scrie sub forma:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{8\,\pi^2\, m}{h^2}(E_{tot} - E_p)\,\psi = 0 \qquad (80)$$

Electronul mișcîndu-se pe un cerc de rază r, pe care energia potențială $E_p = 0$ (orbita fiind stabilă), rezultă, ținînd seama că $x = r\theta$, unde θ este unghiul dintre direcția x și raza vectoare:

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\mathrm{d}^2\,\psi}{\mathrm{d}\,\theta^2}\frac{8\pi^2 m}{h^2}E_{tot}\psi = 0 \qquad (81)$$

Se găsește ca soluție a acestei ecuații:

$$\psi = A\cos n\theta \qquad (82)$$

unde:

$$n^2 = \frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}E_{ot}. \qquad (83)$$

Valoarea lui A se determină din condiţia de normare :

$$\int_0^{2\pi} \psi^2 d\theta = 1 \tag{84}$$

care devine :

$$\int_0^{2\pi} \psi^2 \, d\theta = A^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 n \, \theta \, d\theta = A^2 \frac{2\pi}{2} = 1 ; \tag{85}$$

deci :

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

Numai acele soluţii sînt acceptabile pentru care există valori **unice** şi continue (unde staţionare care se suprapun exact în orice **regiune**) :

$$\psi(\theta = 0) = \psi(\theta = 2\pi) \tag{86}$$

Din ecuaţiile (82) şi (86) se obţine $\cos 2\pi n = 1$. **Această relaţie** arată că n este un întreg. Din relaţia (83) decurge :

$$E_{tot} = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 m r^2} \quad (n = 0,1,2 \ldots) \tag{87}$$

Aceasta este relaţia lui Bohr, iar n este numărul cuantic principal, obţinut ca o soluţie a ecuaţiei lui Schrödinger. În mecanica cuantică nivelele descrise şi numerele cuantice decurg din necesităţi matematice.

A t o m i h i d r o g e n o i z i. Se numesc *atomi hidrogenoizi*, atomii în care toţi electronii se consideră fără interacţiune şi se studiază numai mişcarea unuia dintre ei. Cel mai simplu atom hidrogenoid este ionul de He^+. În aproximaţia hidrogenoidă se consideră un electron de sarcină $-e$ care se mişcă în cîmpul nucleului, presupus fix, de sarcină $+Ze$. Deci :

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{r} \tag{88}$$

unde r este distanţa electron-nucleu.

Ecuaţia lui Schrödinger $\mathcal{H} \psi = E_{tot} \psi$ se scrie mai detaliat în acest caz :

$$\Delta (r, \theta, \varphi) \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_{tot} + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0 \tag{89}$$

Exprimînd laplaceanul Δ în coordonate polare (r, θ, φ) şi **lucrînd în unităţi** atomice se obţine :

$$-\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{dr} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} - \\ - \frac{Z}{r} \psi = E_{tot} \psi \tag{90}$$

sau :

$$-\frac{1}{2}\left\{ r^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial\psi}{\partial r}\right\} - Zr\,\psi - E_{tot}\, r^2\,\psi - \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\sin\,\theta}\,\frac{\partial}{\partial\,\theta}\left(\sin\,\theta\,\frac{\partial\psi}{\partial\,\theta}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sin^2\,\theta}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial\,\varphi^2}\right\} = 0 \tag{91}$$

Teorema probabilităţilor compuse arată că probabilitatea ca două evenimente independente să se producă simultan este dată de produsul probabilităţilor parţiale. Dacă ψ este o funcţie de probabilitate înseamnă că se poate scrie :

$$\psi\,(r\,,\ \theta,\,\varphi) = \mathbf{R}\,(r).\ Y\,(\theta,\,\varphi) \tag{92}$$

Înlocuind pe ψ din ecuaţia (91) prin expresia sa din ecuaţia (92) şi împărţind prin ψ, se separă două părţi, una radială care depinde numai de r şi alta unghiulară care depinde numai de θ şi φ. Aceste părţi au fiecare o valoare constantă şi independentă de variabilele celeilalte părţi. Dat fiindcă suma lor este zero, constantele trebuie să fie egale şi de semne contrare. Constanta de separaţie este de forma $l\,(l+1)$. Rezultă deci :

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r} + \left(2E + \frac{2Z}{r} = \frac{l\,(l+1)}{r^2}\right) R = 0 \tag{93}$$

şi

$$\frac{1}{\sin\,\theta}\,\frac{\partial}{\partial\,\theta}\left(\sin\,\theta\,\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\,\theta}\,\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\ l\,(l+1) = 0 \tag{94}$$

Se încearcă o separare a ecuaţiei (94), punînd $Y\,(\theta,\,\varphi) = Y'\,(\theta)\ \Phi\,(\varphi)$ şi luînd m^2 ca o nouă constantă de separaţie, rezultă :

$$\sin\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\,\theta}\left(\sin\,\theta\,\frac{\partial\,Y'}{\partial\,\theta}\right) + l\,(l+1)\,\sin^2\,\theta Y' = mY' \tag{95}$$

şi

$$\frac{\partial^2\,\Phi}{\partial\,\varphi^2} = -\,m^2\Phi \tag{96}$$

Cea mai generală soluţie pentru ecuaţia (96) este :

$$\Phi\,(\varphi) = \mathbf{A}\,e^{\pm\,im\,\varphi} \tag{97}$$

Constanta **A** se determină din condiţia de normare :

$$\mathbf{A}^2\int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mp\,im\,\varphi}\cdot \mathrm{e}^{\pm\,im\,\varphi}\,\mathrm{d}\,\varphi = \mathbf{A}^2\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = 2\,\pi\,\mathbf{A}^2 = 1$$

cu care relaţia (97) devine :

$$\Phi\,(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,\mathrm{e}^{\mp\,\mathrm{im}\,\varphi} \tag{98}$$

Învîrtind un atom hidrogenoid în jurul axei z cu 2π, se obţine poziţia de plecare, adică:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \cdot e^{im2\pi} \rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

Deoarece $e^{im2\pi} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m$, pentru a avea $e^{im2\pi} = 1$ este necesar ca m să fie întreg. Acest rezultat s-a obţinut pe altă cale la p. 192.

Rezolvarea ecuaţiilor (93), (95) şi (96), adică găsirea funcţiilor proprii R, Y′, Φ este dată în tratate de specialitate (H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball. Quantum Chemistry —1944).

Semnificaţia constantelor de separaţie şi a funcţiilor proprii. Momentul cantităţii de mişcare orbitale a electronului (care este un vector) în raport cu nucleul este definit de relaţia:

$$\vec{M} = m\vec{v} \cdot \vec{r} = \vec{p} \cdot \vec{r} \tag{99}$$

ale cărui componente sînt:

$$M_x = yp_z - zp_y \tag{100}$$

$$M_y = zp_x - xp_z \tag{101}$$

$$M_z = xp_y - yp_x. \tag{102}$$

şi

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \tag{103}$$

După regulile mecanicii cuantice de trecere de la mărimile mecanice la operatorii ataşaţi lor, se obţine:

$$\mathcal{M}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{104}$$

care în coordonate polare devine:

$$\mathcal{M}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\left[r\sin\theta\cos\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - r\sin\theta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right] =$$

$$= -i\left\{r\sin\theta\cos\varphi\cdot\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - r\sin\theta\sin\varphi\left(\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right\} = -i\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{105}$$

Ecuaţia valorii proprii lui $\mathcal{M}_z$ este :

$$\mathcal{M}_z \Phi = - i \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = m\Phi \tag{106}$$

Aplicînd încă o dată operatorul $\mathcal{M}_z$ celor doi membri de mai sus se obţine :

$$\mathcal{M}_z^2 \Phi = m \mathcal{M}_z \Phi = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2\Phi \tag{107}$$

Se observă că ecuaţia (107) coincide cu ecuaţia (96). Deci componenta M_z a momentului unghiular poate lua numai valorile $\pm m$ în unitţi atomice sau $\pm m \frac{h}{2\pi}$ în unităţi C.G.S. Aici m este mărimea mecanică măsurabilă, numită număr cuantic magnetic (v. p. 190).

Printr-un procedeu analog se poate arăta că ecuaţia (95) este ecuaţia valorii proprii a operatorului $\mathcal{M}^2$ (pătratul momentului cantităţii de mişcare orbitale). La fel ca mai sus, valorile pe care le poate lua modulul momentului cantităţii de mişcare sînt :

$$\sqrt{l\,(l+1)} \text{ în unităţi atomice sau } \frac{h}{2\pi} \sqrt{l\,(l+1)} \text{ în unităţi C.G.S.}$$

În cele de mai sus, m şi l sînt numere întregi, care au fost numite anterior număr cuantic magnetic şi respectiv număr cuantic orbital.

Pentru Φ se poate da forma complexă de mai sus sau forma reală. Rezultă că se poate folosi pentru partea unghiulară totală $Y\,(\theta, \varphi)$ reală, un produs între $\theta\,(\theta)$ şi $\Phi\,(\varphi)$ real (tabelul 38).

Funcţiile din tabelul 38 permit să se cunoască distribuţia unghiulară a densităţii electronice sau a probabilităţii de prezenţă a electronilor.

Se înţelege prin orbitală funcţia de undă ψ care descrie starea electronului. Există deci orbitale 1*s* 2*s*, 2*p* etc. În mecanica ondulatorie noţiunile de orbită şi traiectorie îşi pierd sensul. Se lucrează cu probabilitatea de a găsi electronul într-un punct în jurul nucleului. Totuşi probabilitatea de a găsi electronul atomului de hidrogen la o distanţă vecină „orbitei" fundamentale a lui Bohr este maximă. Regiunea în care electronul se găseşte în cea mai mare parte din timp, constituie *norul electronic* al atomului deşi acest nor se datoreşte unui singur electron. Norul electronic şi deci atomul nu are contururi bine definite. Se obişnuieşte să se reprezinte printr-o sferă, forma şi dimensiunea atomului de hidrogen în interiorul căreia probabilitatea de a găsi electronul este circa 90%. Se zice că atomul în starea *s* posedă o simetrie sferică (fig. 54, *a*). Deci se trag următoarele concluzii : densitatea electronică a unui electron în starea *s* are o simetrie sferică în jurul nucleului, cu maximumul densităţii la o anumită distanţă de centru. Electronii din stările *p* au maximul de probabilitate

$\psi_{n\,l\,m}$	$(n\ l)$	$\psi = R_{nl} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (imaginar) $= R_{nl} \cdot \Theta_{lm} \cdot \Phi_m = R_{nl} \cdot P_l^m (\cos\theta) \cdot e^{\pm im\varphi}$	$R_{nl} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (real) $= R_{nl} \cdot P_l^m (\cos\theta) \cdot \left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\} m\varphi$
ψ_{100}	(1 *s*)	$R_{10} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{10}$
ψ_{200}	(2 *s*)	$R_{20} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{20}$
ψ_{210}	(2 *p*)	$R_{21} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21} \sqrt{3}\ \cos\theta$
ψ_{211}	(2 *p*)	$R_{21} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21} \sqrt{3} \sin\theta \cos\varphi$
ψ_{21-1}	(2 *p*)	$R_{21} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21} \cdot \sqrt{3}\ \sin\theta \sin\varphi$
ψ_{300}	(3 *s*)	$R_{30} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{30}$
ψ_{310}	(3 *p*)	$R_{31} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \cos\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31} \cdot \sqrt{3}\ \cos\theta$
ψ_{311}	(3 *p*)	$R_{31} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31} \cdot \sqrt{3}\ \sin\theta \cos\varphi$
ψ_{31-1}	(3 *p*)	$R_{31} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31} \cdot \sqrt{3}\ \sin\theta \sin\varphi$
ψ_{320}	(3 *d*)	$R_{32} \cdot \sqrt{\frac{5}{8}}\ (3\cos^2\theta - 1) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32} \cdot \sqrt{\frac{1}{4}}\ (3\cos^2\theta - 1)$
ψ_{321}	(3 *d*)	$R_{32} \cdot \sqrt{\frac{15}{4}}\ \cos\theta \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32} \cdot \sqrt{3}\ \cos\theta \sin\theta \cos\varphi$
ψ_{32-1}	(3 *d*)	$R_{32} \cdot \sqrt{\frac{15}{4}}\ \cos\theta \sin\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32} \cdot \sqrt{3} \cos\theta \sin\theta \sin\varphi$
ψ_{322}	(3 *d*)	$R_{32} \cdot \sqrt{\frac{15}{16}} \cdot \sin^2\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{+2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}}\ \sin^2\theta \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot R_{32} \cdot \sqrt{5} \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$
ψ_{32-2}	(3 *d*)	$R_{32} \cdot \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2\theta \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \sin^2\theta \sin 2\varphi = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot R_{32} \cdot \sqrt{5} \cdot \sin^2\theta \cdot 2 \sin\varphi \cos\varphi$

proprii hidrogenoide

$(nl)_{x,y,z}$	$f(x, y, z)$	$\left\| P_l^m (\cos\theta)^2 \right\| = \theta_{lm} \Big\|^2$
1s)	$A_{10} R_1(r)$	$\frac{1}{2}$
(2s)	$A_{20} R_2(r)$	$\frac{1}{2}$
$(2p)_z$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot z \sim z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
$(2p)_x$ $(2p)_y$	$A_{21} R_2(r) \frac{1}{r} \cdot x \sim x$ $A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r}\ y \sim y$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
(3s)	$A_{30} R_3(r)$	$\frac{1}{2}$
$(3p)_z$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r}\ z \sim z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
$(3p)_x$ $(3p)_y$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r}\ x \sim x$ $A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r}\ y \sim y$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
$(3d)_{z^2}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}\, r^2} (3z^2 - r^2) \simeq z^2$	$\frac{5}{8} (3\cos^2\theta - 1)^2$
$(3d)_{xz}$ $(3d)_{yz}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{r^2}\ xz \sim xz$ $A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{r^2}\ yz \sim yz$	$\frac{15}{4} \sin^2\theta \cos^2\theta$
$(3d)_{x^2-y^2}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2r^2} \cdot (x^2 - y^2) \sim (x^2 - y^2)$	$\frac{15}{16} \sin^2\theta$
$(3d)_{xy}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2r^2} \cdot 2xy \sim 2xy$	

de prezenţă a electronului în jurul celor trei axe carteziene (fig. 54, *b*, *c*, *d*). Electronii descrişi de orbitalii d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ au probabilitatea maximă de prezenţă în jurul axelor z (fig. 54, *i*) şi respectiv x şi y (fig. 54, *h*). Electronii descrişi de ceilalţi orbitali d_{xy}, d_{yz}, d_{zy} au probabilitatea maximă de prezenţă dirijată în spaţiu pe direcţia bisectoarelor celor trei axe (fig. 54, *e*, *f*, *g*). Forma norului de electroni redată mai sus prin cercuri sau

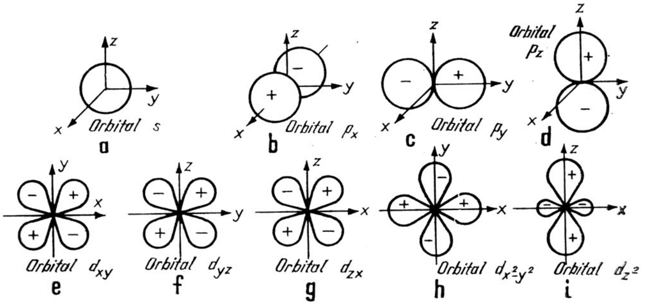


Fig. 54

haltere (lobi) trebuie văzută în spaţiul cu trei dimensiuni. Semnele + sau — corespund regiunilor unde funcţia ψ este pozitivă sau negativă.

Direcţiile de probabilitate maximă coincid cu planul orbitelor lui Bohr. Este de aşteptat ca legăturile cu alţi atomi să se facă prin interacţiunea norilor electronici ai atomilor, care se leagă pe direcţia densităţii electronice maxime (principiul dirijării valenţelor).

Metodele matematice folosite arată că există domenii de probabilitate mai mare sau mai mică de prezenţă a electronului. Nu se mai vorbeşte de traiectoria electronului, *ci de un nor de electroni*, de o densitate de sarcină mai mare sau mai mică într-o anumită regiune. Integrala $\psi\psi^* dv$ indică domeniile de maximă probabilitate. Cunoaşterea funcţiei ψ este echivalentă cu cunoaşterea stării (tuturor mărimilor) electronului. În cazul atomului de hidrogen, teoria arată că densitatea maximă a norului de electroni este concentrată pe o suprafaţă sferică, cu raza 0,53 Å, care scade repede în exterior şi interior. Deci, admiţînd un diametru de circa 1 Å, aşa cum rezultă din teoria lui Bohr, nu se face o eroare prea mare.

În fig. 55 se arată probabilitatea prezenţei electronului în atomul de hidrogen în spaţiu în jurul nucleului.

Din tabelul 39 care prezintă orbitalii straturilor **K**, **L**, **M**, se observă că pentru $n = 1$ există o singură funcţie care caracterizează sistemul,

deci acesta posedă o singură stare energetică. Pentru $n = 2$ există patru funcții care caracterizează sistemul; deci, acesta posedă patru stări energetice, una caracterizată prin orbitalul 2*s*, cu o anumită energie, și celelalte trei, de energie egală (degenerate) caracterizate de orbitalii p_x, p_y, p_z etc.

Acești orbitali reprezintă stări discrete posibile în jurul nucleului pe care electronii le pot ocupa.

Deci, atomul poate avea numai anumite stări energetice. Acestea se deosebesc prin valorile energiei și prin distribuția lor în spațiu (geometria lor).

Valorile proprii ale energiei:

$$E_{tot,\,n} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \qquad (108)$$

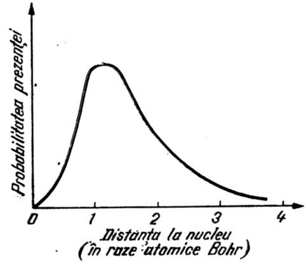


Fig. 55

arată că stările atomului hidrogenoid se clasifică, în primă aproximație, în ordinea crescîndă a numărului cuantic principal, în straturi care conțin mai multe nivele de energie egală: (1*s*) (2*s*) (2*p*) (3*s*) (3*p*) (3*d*) (4*s*) (4*p*) (4*d*) (4*f*).... Numai luînd în considerare repulsia interelectronică (datorită căreia apare în ecuația lui Schrödinger un nou termen $\Sigma_i \Sigma_j \frac{1}{r_{ij}}$ unde r_{ij} este distanța dintre electronul *i* și electronul *j*, valoarea energiei care se obține devine o funcție de *n* și *l*. În acest caz, En_{1l} are energia cea mai mică pentru *l* cel mai mic. Substraturile dintr-un strat nu mai au aceeași energie. Ordinea nivelelor energetice nu mai este în ordinea creșterii numerelor cuantice. Se poate de exemplu ca $E(4s) < E(3d)$.

CONSTRUCȚIA ÎNVELIȘULUI DE ELECTRONI

Există patru numere cuantice care caracterizează starea electronilor *n*, *l*, *m* și *s*. Primele trei determină valorile energetice ale diferitelor stări, pe cînd al patrulea deosebește electronii care ocupă aceeași stare sau care reprezintă același caz cuantic.

1. Numărul cuantic principal *n* caracterizează straturile sau învelișurile de electroni și poate lua valorile: $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. Nu se cunosc atomi cu *n* mai mare decît 7.

2. Numărul cuantic orbital *l*, caracterizează substraturile de electroni și poate lua valorile: $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Acest număr determină simetria orbitalilor, iar pentru atomii cu $n > 1$ și energia electronilor

descrişi de aceşti orbitali. Orbitalii se notează simbolic cu literele minuscule *s*, *p*, *d*, *f*,... care amintesc cele patru serii spectrale ale metalelor alcaline şi corespund respectiv la $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Deci există un singur

Tabelul. 39 **Orbitalii straturilor** *K*, *L*, *M*

Stratul	n	l	m	s	Numărul maxim orbitali	Numărul maxim electroni	Notaţia funcţiei
K	1	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(1s)^2$
L	2	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(2s)^2$
		1	-1	$+1/2$ $-1/2$	3	2	$(2p_x)^2$ } $(2p)^6$
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(2p_y)^3$
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(2p_z)^2$
M	3	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(3s)^2$
		1	-1	$+1/2$ $-1/2$	3	2	$(3p_x)^2$ } $(3p)^6$
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(3p_y)^2$
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(3p_z)^2$
		2	-2	$+1/2$ $-1/2$	5	2	$(d_{xy})^2$ } $(3d)^{10}$
			-1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{yz})^2$
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{z^2})^2$
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{xz})^2$
			2	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{x^2-y^2})^2$

orbital *s* pe fiecare strat, trei orbitali *p* pe fiecare strat începînd cu stratul al doilea, cinci orbitali *d*, începînd cu stratul al treilea, şapte orbitali *f*, începînd cu stratul al patrulea etc.

3. Numărul cuantic magnetic *m* caracterizează starea electronului în cîmpuri magnetice. Acesta poate lua toate valorile întregi între $-l$ şi $+l$ trecînd prin zero. Numărul de numere cuantice magnetice corespunzătoare unui anumit l este egal cu numărul nivelelor energetice degenerate, adică cu energie egală, din substratul respectiv sau numărul orbitalilor. Abia în cîmpuri magnetice are loc ridicarea degenerării acestora. În teoria

lui Sommerfeld, numărul cuantic m caracterizează faptul că orbita pe care se mişcă electronul are o anumită orientare în spaţiu faţă de liniile de forţă ale unui cîmp magnetic (se referă la cuantificarea în spaţiu).

4. Numărul cuantic de spin s caracterizează mişcarea de rotaţie a electronului în jurul axei proprii. De asemenea, numărul cuantic s face deosebire între cei doi electroni care ocupă acelaşi nivel energetic al unui atom. Numărul cuantic de spin poate avea două valori $\pm 1/2$. Acestea sînt independente de valorile celorlalte numere cuantice.

Numerele cuantice, pentru primele trei straturi de electroni (K, L, M), numărul de orbitali şi notaţia respectivă sînt date în tabelul 39. O notaţie ca $(2p)^6$ se citeşte astfel: 6 electroni $2p$.

Unui substrat cu număr cuantic orbital l îi pot aparţine $2l + 1$ orbitali, care din cauza celor două valori ale spinului pot conţine $2\,(2l + 1)$ electroni. Astfel, dacă $l = 0$ (strat K) numărul maxim de electroni va fi $2\,(2 \cdot 0 + 1) = 2$. Pentru $l = 1$, numărul maxim de electroni este $2\,(2 \cdot 1 + 1) = 6$ etc. Pentru a calcula numărul maxim de electroni corespunzători unui strat, de număr cuantic principal n, trebuie să se însumeze toate valorile obţinute pentru diferite numere cuantice orbitale. Deci:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2\,(2\,l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2\,(1 + 3 + \ldots + 2n - 1) = 2n^2 \qquad (109)$$

Valorile numărului maxim de electroni pe diferitele straturi este dat în tabelul 40. Numărul maxim de electroni din ultima coloană este dat de formula $2n^2$. Aceasta înseamnă că numărul de elemente dintr-o anumită perioadă coincide cu numărul de electroni care pot intra într-un strat cu un anumit număr cuantic principal.

Ocuparea orbitalilor atomici cu electroni. La explicarea construcţiei învelişului de electroni al atomilor trebuie să ţinem seamă de următoarele principii:

1. Nivelele energetice existente în atom se ocupă în ordinea crescîndă a energiei lor. Ordinea nivelelor energetice, mai ales pentru elemente mai grele, nu creşte paralel cu creşterea numerelor cuantice. În

Tabelul 40. **Numărul maxim de electroni pe straturi**

Numărul cuantic n		l = 0 1 2 3 4 s p d f g	Numărul maxim de electroni
număr	notaţie		
1	K	2	2
2	L	2 + 6	8
3	M	2+6+10	18
4	N	2+6+10+14	32
5	O	2+6+10+14+18	50

schema din fig. 56 se prezintă ordinea aproximativă a nivelelor energetice făcînd abstracţie de scindarea acestora în cîmpul magnetic, deci de intervenţia numărului cuantic *m*.

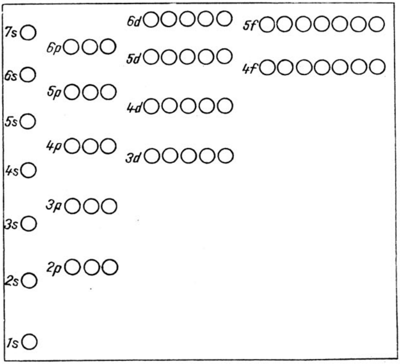


Fig. 56

Această succesiune este cauza pentru care apar mai multe tipuri (reprezentative, tranziţionale, lantanide etc.) de elemente.

2. Formularea elementară a principiului de excluziune a lui W. Pauli (1925) este următoarea : „Într-un atom nu poate exista decît un singur electron cu aceleaşi valori ale numerelor cuantice n, l, m, s. Cu alte cuvinte, un nivel energetic poate fi ocupat cu maximum doi electroni care trebuie să aibă spin opus, adică diferă cel puţin prin valoarea a unui număr cuantic.

3. F. Hund (1925) a stabilit că stările cu multiplicitate maximă sînt cele mai stabile. Aceasta implică faptul că starea fundamentală a unui atom este starea cu cea mai mare multiplicitate. Într-un atom care prezintă nivele energetice degenerate la dispoziţia electronilor, pentru a avea maximum posibil de electroni impari (ca să rezulte o multiplicitate mare) se ocupă nivelele degenerate, la început cu cîte un electron, şi numai cînd numărul lor depăşeşte numărul nivelelor degenerate, aceştia se împerechează. Pentru o valoare dată a numărului cuantic de spin total S termenul cel mai stabil este cel cu numărul cuantic orbital total L cel mai mare. Dintre stările cu L şi S date, starea cu numărul cuantic intern total J cel mai mic este cea mai stabilă, dacă numărul de electroni este mai mic decît jumătatea necesară pentru ocupare şi invers, pentru cazul

în care numărul de electroni este mai mare decît această jumătate. Regulile lui Hund stabilesc ordinea termenilor spectrali în cuplaj Russell-Saunders. Structura învelișului de electroni al elementelor a fost cercetată pe baza spectrelor optice și de raze X, pe baza proprietăților lor magnetice.

În fig. 56 sînt dați 56 orbitali, adică toți orbitalii elementelor descoperite. Folosind această figură precum și tabelele 39 și 40 se analizează construcția învelișurilor de electroni pentru a demonstra regulile și principiile de mai sus.

Formal, primul element poate fi considerat *neutronul*. Acesta nu are sarcină nucleară și deci nici un electron pe orbită. Masa neutronului este 1,0086654 u.a.m. Se notează ^1_0n și nu ocupă un loc special în sistemul periodic.

Primul element căruia i se atribuie un loc în sistem este hidrogenul. În starea fundamentală, singurul său electron se găsește în primul strat K. Acest strat poate conține maximum $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni și posedă energie minimă deci este cel mai stabil. Numerele cuantice ale primului electron sînt : $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$ și $s = 1/2$. Numărul cuantic al spinului poate lua două valori : deci, orbitalul respectiv (singurul) poate fi ocupat de doi electroni. Electronul hidrogenului poate fi ionizat, atomul transformîndu-se într-un ion electropozitiv analog metalelor alcaline. Valoarea lui s fiind 1/2, urmează că $S = 1/2$ și multiplicitatea este doi, deci termenul fundamental al hidrogenului este un dublet S : $^2S_{1/2}$.

Heliul posedă numărul atomic 2 și are doi electroni. Electronul distinctiv (cel ce se adaugă față de hidrogen) ia loc tot în stratul K. Conform principiului lui Pauli, cel puțin unul din numerele cuantice ale acestuia trebuie să fie diferit de cele ale electronului distinctiv al hidrogenului. Acestea sînt : $n = 0$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$. Simbolic, configurația heliului se notează $\frac{1\,s}{\cdot\,\cdot}$ sau $1\ s^2$. Avînd în vedere că heliul posedă în stare fundamentală doi electroni cu spin împerecheat $S = 0$ și deci termenul său fundamental este un singlet S : $^1S_0$. O stare excitată cu doi electroni neîmperecheați ar corespunde termenului $^3S_1$. Mecanica cuantică prevede, deci, pentru spectrul heliului un sistem de singleți și de tripleți. Configurația a doi electroni la heliu prezintă o deosebită inerție. Cu aceasta stratul K este complet. Schematic, atomul de heliu se reprezintă printr-un nucleu cu doi electroni care gravitează în jurul său pe două orbite circulare de energie egală.

Cu litiul începe o nouă perioadă a sistemului periodic care corespunde cu adăugarea unui nou strat electronic, stratul L. Numerele cuantice posibile sînt : $n = 2$, $l = 0$ și 1 ; $m = 0$; $m = -1, 0, 1$ și pentru fiecare valoare a lui m sînt posibile două valori pentru s. Deci în acest strat pot intra maximum 8 electroni, ceea ce este în acord cu formula $2.2^2 = 8$. Cel mai stabil orbital (v. fig. 74) este 2 s. Deci, electronul distinctiv al litiului va fi reprezentat de acest orbital și va avea numerele

cuantice $n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$. În starea fundamentală, litiul are configurația $1s^2 2s$ care se mai notează $\frac{1s}{..}\ \frac{2s}{.}$. Acest fapt pledează pentru poziția hidrogenului ca omolog inferior al litiului, întrucît formează ca și acesta un sistem de dubleți.

Următorul atom este beriliul. Electronul său distinctiv este reprezentat de un orbital $2s$. Numerele lui cuantice, conform principiului lui Pauli, sînt : $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, și $s = -1/2$. Configurația respectivă este $1s^2 2s^2$, care se mai notează $\frac{1s}{..}\ \frac{2s}{..}$ Beriliului, în stare normală, îi corespunde termenul ${}^1S_0$. Dacă electronii beriliului se desperechează prin excitarea unuia pe nivele superioare atunci rezultanta lor este $S = 1$, căreia îi corespunde un termen ${}^3S_1$. Cele două stări diferă mult în energia lor. Beriliul, în configurația $1s^2 2s^2$, nu conține electroni neîmperecheați. Ar trebui să nu-și poată manifesta nici o valență. Dubletul $2s$ al beriliului însă nu mai prezintă stabilitatea celui al heliului. Electronii $2s^2$ se pierd ușor pentru a transforma beriliul în ion divalent. Electronul distinctiv al beriliului poate fi excitat pe nivele superioare. Apare astfel posibilitatea valenței doi (covalente) a beriliului.

Se consideră o stare excitată a beriliului, în care electronii de valență sînt reprezentați de un orbital $2p$ și de unul $3p$. Spinii celor doi electroni se combină ca în fig. 57, *a* cu spinul total $S = 0$ și $S = 1$. Mo-

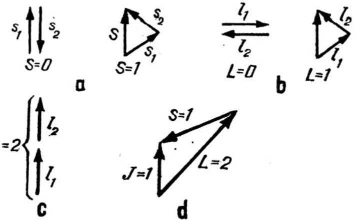


Fig. 57

mentele orbitale sînt $l_1 = 1$ și $l_2 = 1$. Acestea se combină ca în fig. 57, *b* (cuplaj Russell-Saunders) dînd $L = 0$ (stare S), $L = 1$ (stare P) și ca în fig. 57, *c* dînd $L = 2$. (stare D). Una dintre valorile lui J ($= 1$) este dată în fig. 57, *d*—(${}^3D_1$). Rezultă următorul sistem de termeni : ${}^3D_1$, ${}^3D_2$, ${}^3D_3$, ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$, ${}^3S_1$, ${}^1D_2$, ${}^1P_1$ și ${}^1S_0$. Valorile energetice ale acestor termeni sînt date în fig. 58.

Orbitalii p sînt triplu degenerați, abstracție făcînd de spin. Aici intervine regula lui Hund. Borul are configurația $1s^2 2s^2 2p$. Numerele

cuantice ale electronului distinctiv sînt: $n = 2$, $l = 1$, $m = 1$ şi $s = 1/2$. Termenul fundamental al borului este $^2P_{1/2}$ $\left(L = l_1 + l_2 + l_3 = 0 + 0 + 1 = 1;\ S = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}\right.$ şi $\left.J = L + S = \frac{1}{2}\right)$. La carbon, electronul distinctiv este reprezentat de un alt orbital p.

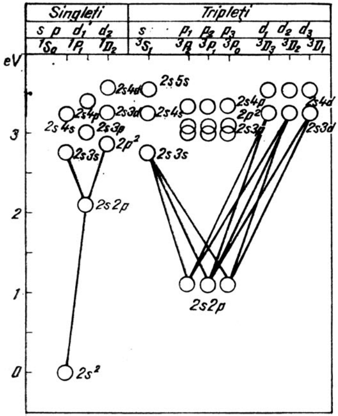


Fig. 58

Configuraţia lui electronică este următoarea: $1s^2 2s^2\ 2p^2$. Electronul distinctiv are numerele cuantice $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$, $s = 1/2$. O astfel de configuraţie se notează $\frac{1s}{\cdot\,\cdot}\ \frac{2s}{\cdot\,\cdot}\ \frac{2}{\cdot}\ \frac{p}{\cdot}$ şi reflectă posibilitatea de existenţă a două valenţe (doi electroni neîmperecheaţi. Abia în stare excitată, carbonul prezintă patru electroni neîmperecheaţi $\frac{1s}{\cdot\,\cdot}\ \frac{2s}{\cdot}\ \frac{}{\cdot}\ \frac{2p}{\cdot}\ \frac{}{\cdot}$.

Starea fundamentală a carbonului este $2\,^3P_0$.

Azotul, cu $Z = 7$, conţine trei electroni p, cîte unul de fiecare orbital. Începînd cu oxigenul, electronul distinctiv se împerechează cu unul dintre electronii p şi posedă numerele cuantice $n = 2$; $l = 1$; $m = -1$ şi $s = -1/2$. La gazul inert următor, neonul, întregul strat $n = 2$ este completat cu opt electroni, numărul maxim posibil.

Orbitele cu $n = i$, $l = i$ sînt în teoria lui Sommerfeld circulare, restul sînt elipse. Starea fundamentală a neonului este un 2^1S_0.

Toate gazele rare au pe stratul exterior cîte opt electroni. Configuraţia de opt electroni (octetul) prezintă o deosebită stabilitate. Gazele rare ocupă un loc natural în sistemul periodic, care decurge din configuraţia lor electronică.

Electronul distinctiv al elementului următor, sodiul, trebuie să fie reprezentat de un orbital din stratul *M*, în care pot intra maximum $2.2^2 = 8$ electroni. Această configuraţie este atinsă la argon (tabelul 41).

Tabelul 41. **Structura electronică a perioadei a treia**

Elementul	Stratul *M*		Starea fundamentală	Formula cuantică
	s	*p*		
Sodiu	1		$^2S_{1/2}$	(Ne) $3s^1$
Magneziu	2		$^1S_0$	(Ne) $3s^2$
Aluminiu	2	1	$^2P_{1/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^1$
Siliciu	2	2	$^3P_0$	(Ne) $3s^2\ 3p^2$
Fosfor	2	3	$^4S_{1/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^3$
Sulf	2	4	$^3P_2$	(Ne) $3s^2\ 3p^4$
Clor	2	5	$^2P_{3/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^5$
Argon	2	6	$^1S_0$	(Ne) $3s^2\ 3p^6$

Pentru toate elementele precedente argonului, ocuparea nivelelor energetice cu electroni s-a făcut în ordinea crescîndă a numerelor cuantice şi a energiei crescînde. Din schemele simplificate ale structurii electronice a elementelor din primele trei perioade se observă scăderea volumului atomic în perioadă şi creşterea sa în grupă (fig. 59).

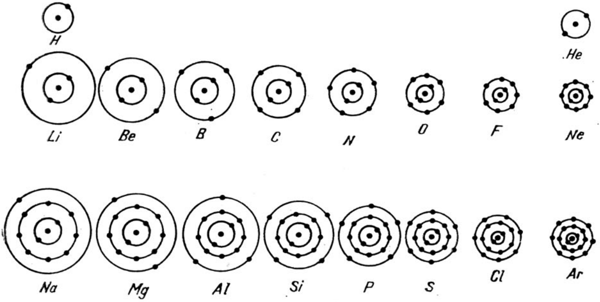


Fig. 59

Între argon și kripton intră $2.3^2 = 18$ elemente. Conform ordinii nivelelor energetice (v. fig. 56), după $Z = 20$ (Ca), ocuparea stratului exterior $n = 4$ este întreruptă (fig. 60) pînă la elementul $Z = 31$ (Ga), începînd completarea stratului interior (din punctul de vedere al ordinii numerelor cuantice) $3d$ între $Z = 21$ (Sc) și $Z = 30$ (Zn). Aceste 10 elemente formează prima serie de metale numite *tranziționale*. În acest caz, electronul distinctiv intră pe un nivel din stratul penultim față de stratul de valență (exterior). Același principiu constructiv se repetă prin completarea nivelelor $4d$, după completarea orbitalilor $5s$ ($Z = 39-48$, respectiv Y — Cd) și apoi $5d$ după completarea nivelelor $6s$ ($Z = 57$, $72-80$, respectiv, La, Hf — Hg). Se formează astfel trei serii de metale tranziționale, toate compuse din cîte 10 elemente.

După ocuparea unui nivel din $5d$ cu un electron la lantan începe completarea unui substrat și mai interior din punctul de vedere al ordinii numerelor cuantice, adică se ocupă nivelele substratului $4f$. În acest substrat $4f$ intră 14 elemente cu $Z = 58-71$, numite *lantanide*. Această situație se repetă și între numerele de ordine $Z = 89-103$, la care are loc completarea substraturilor $5f$ cu electronii elementelor numite *actinide*. Electronii distinctivi ai acestora, intrînd pe un strat interior și configu-

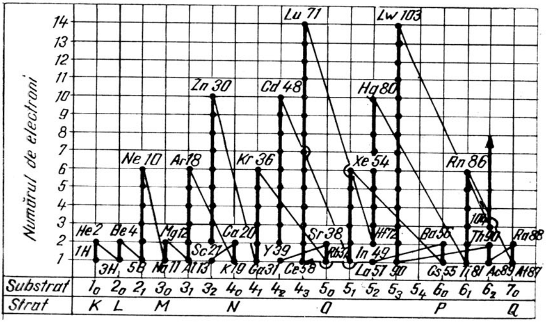


Fig. 60

rația electronilor de valență nefiind afectată, aceste grupe de elemente lantanide și actinide se aseamănă prin proprietățile chimice foarte mult, ceea ce justifică ocuparea unei singure căsuțe.

În fig. 60 sînt indicați electronii prin puncte. Urmărind direcția săgeții se observă ordinea de completare a nivelelor energetice cu electroni

fără a exprima unele detalii. Aceeaşi problemă se poate înţelege din urmărirea direcţiilor săgeţilor în fig. 61 (regula Kleşkowski).

Elementele se clasifică în : elemente reprezentative, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din ultimul strat, elemente de tranziţie, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din penultimul strat şi

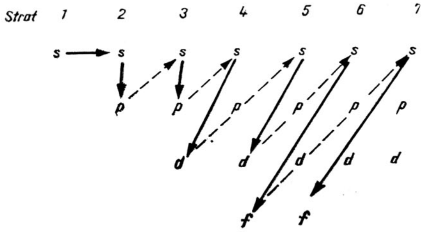


Fig. 61

lantanide şi actinide, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din antepenultimul strat faţă de stratul de valenţă (tabelul 42).

Completarea cu electroni a diferitelor nivele energetice ale elementelor se observă în detaliu din tabelul 43.

Structura învelişului de electroni şi legea periodicităţii. Sensul fizic al legii periodicităţii constă în revenirea periodică la formaţii electronice asemănătoare. Elementele din subgrupele principale posedă o configuraţie electronică a stratului exterior, dată de formula generală $ns^x np^y$ ($x = 1, 2$; $y=1, \ldots, 6$), astfel încît suma $x+y$ este egală cu numărul grupei. Fiind vorba de formaţii electronice diferite de la o grupă la alta, proprietăţile elementelor unei grupe sînt foarte asemănătoare şi proprietăţile elementelor din grupe diferite sînt foarte diferite. Aceste elemente sînt metale în stînga sistemului, nemetale în dreapta şi semimetale la mijloc.

Elementele de tranziţie posedă configuraţii exterioare $(n-1)\ d^x ns^y$, unde $x = 1, \ldots, 10$ şi $y = 0,1$. Ţinînd seama că aproape toate au un strat exterior de doi electroni ns^2, proprietăţile lor sînt foarte asemănătoare. Lantanidele prezintă proprietăţi şi mai apropiate, deoarece nu numai stratul exterior este identic, ci şi cel penultim, electronul distinctiv intrînd în antepenultimul strat, cum rezultă din formula generală.

$$(n-2)\ f^{0-14},\ (n-1)\ d^1,\ ns^2.$$

Proprietăţile chimice ale elementelor depind de numărul de electroni din stratul exterior, numiţi electroni de valenţă. Aceasta rezultă riguros

din spectrele optice şi din comportarea atomilor în cîmpuri magnetice. Astfel, spectrele de dubleţi ale metalelor alcaline şi faptul că într-un cîmp magnetic neomogen se obţin două componente este o dovadă asupra existenţei unui singur electron care este implicat în aceste procese.

Spectrele elementelor din grupe succesive ale sistemului periodic, sînt caracterizate de termeni cu multiplicitate succesivă pară şi impară. Elementele cu valenţă pară au spectre de multiplet impar şi invers. Valenţa este dată de numărul de electroni din stratul exterior. Valenţa faţă de oxigen este egală cu numărul grupei şi creşte de la stînga la dreapta, dat fiind că în acest sens, creşte numărul de electroni de pe ultimul strat.

Formarea ionilor pozitivi se explică prin pierderea de electroni din stratul de valenţă. Litiul poate exista ca ion monovalent electropozitiv, deoarece posedă un electron în stratul de valenţă.

Formarea ionilor negativi se explică prin captare de electroni. Fluorul funcţionează ca ion monovalent negativ pentru că în conformitate cu structura stratului exterior îi lipseşte un electron pînă la configuraţia gazului inert următor etc.

Teoria electronică a învelişului de electroni explică şi unele anomalii în valenţa elementelor. De exemplu Cu, Ag şi Au, elementele grupei I secundare, prezintă valenţe superioare deoarece cele două substraturi exterioare posedă o energie apropiată, ceea ce le permite pierderea nu numai a unui electron *s*, ci şi a 1—2 electroni de pe un nivel *d* din stratul imediat inferior. Trecerea de la o perioadă la alta este echivalentă din punct de vedere electronic cu adăugarea unui nou strat electronic.

Volumul atomic creşte în grupă, deoarece adăugarea de noi straturi de electroni măreşte volumul atomului. Volumul unor ioni scade cu cît este mai mare numărul de electroni pierduţi. Formarea unor ioni prin captare de electroni atrage creşterea volumului ionului, pe măsură ce creşte numărul de electroni captaţi. Volumele atomice scad în perioadă, deoarece deşi se adaugă electroni în acelaşi strat, creşte puternic forţa de atracţie a nucleului, crescînd sarcina Z de la stînga la dreapta.

Potenţialele de ionizare scad în grupă, deoarece adăugîndu-se noi straturi de electroni, electronul ionizat este din ce în ce mai îndepărtat de nucleu, forţa de atracţie a electronului de către nucleu este micşorată de straturile interioare de electroni (care ecranează sarcina nucleului) şi de creşterea distanţei dintre nucleu şi electronul exterior.

În perioade, potenţialul de ionizare creşte. Forţa de atracţie a nucleului creşte atît de mult la elementele grupei IV—VIII, încît acestea au tendinţă tot mai pronunţată de a capta un electron prin pierdere de energie, şi prin urmare, aceste elemente, au afinitate pentru electroni. Afinitatea pentru electroni creşte de la stînga la dreapta şi scade de sus în jos în sistem.

Cauza lungimii perioadelor conform numerelor 2.1^2; 2.2^2; 2.2^2; 2.3^2; 2.3^2; 2.4^2 etc., decurge din numărul electronilor care întră în diferite straturi, număr care se poate deduce din efectul Zeeman (comportarea

Tabelul 43 **Straturile de electroni**

Stratul		K	L		M			N	
n		1	2		3			4	
Orbital		s	s	p	s	p	d	s	p
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6		1	
20	Ca	2	2	6	2	6		2	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6

Stratul		K	L	M	N			
n		1	2	3	4			
Orbital					s	p	d	f
37	Rb	2	8	18	2	6		
38	Sr	2	8	18	2	6		
39	Y	2	8	18	2	6	1	
40	Zr	2	8	18	2	6	2	
41	Nb	2	8	18	2	6	4	
42	Mo	2	8	18	2	6	5	
43	Tc	2	8	18	2	6	6	
44	Ru	2	8	18	2	6	7	
45	Rh	2	8	18	2	6	8	
46	Pd	2	8	18	2	6	10	
47	Ag	2	2	18	2	6	10	
48	Cd	2	8	18	2	6	10	
49	In	2	8	18	2	6	10	
50	Sn	2	8	18	2	6	10	
51	Sb	2	8	18	2	6	10	
52	Te	2	8	18	2	6	10	
53	I	2	8	18	2	6	10	
54	Xe	2	8	18	2	6	10	
55	Cs	2	8	18	2	6	10	
56	Ba	2	8	18	2	6	10	
57	La	2	8	18	2	6	10	
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7
65	Tb	2	8	18	2	6	10	9
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11
68	Er	2	8	18	2	6	10	12
69	Tm	2	8	18	2	6	10	13
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14

Tabelul 42. S

	Stratul	ELEMENTELE GRUPELOR PRINCIPALE Electronul distinctiv într-un orbital *p* 1	2	2	4	5	6	7	8		
1	*K*	1 H 1	2 He 2							Nivel de energie	
2	*L* *K*	3 1 Li 2	4 2 Be 2	5 3 B 2	6 4 C 2	7 5 N 2	8 6 O 2	9 7 F 2	10 8 Ne 2		
3	*M* *L* *K*	11 1 8 Na 2	12 2 8 Mg 2	13 3 8 Al 2	14 4 8 Si 2	15 5 8 P 2	16 6 8 S 2	17 8 8 Cl 2	18 8 8 A 2		
4	*N* *M* *L* *K*	19 1 8 8 K 2	20 2 8 8 Ca 2							*N* *M* *L* *K*	21 Sc
			N *M* *L* *K*	31 3 18 8 Ga 2	32 4 18 8 Ge 2	33 5 18 8 As 2	34 6 18 8 Se 2	35 7 18 8 Br 2	36 8 18 8 Kr 2		
5	*O* *N* *M* *L* *K*	37 1 8 18 8 Rb 2	38 2 8 18 8 Sr 2							*O* *N* *M* *L* *K*	39 Y
			O *N* *M* *L* *K*	49 3 18 18 8 In 2	50 4 18 18 8 Sn 2	51 5 18 18 8 Sb 2	52 6 18 18 8 Te 2	53 7 18 18 8 I 2	54 8 18 18 8 Xe 2		
6	*P* *O* *N* *M* *L* *K*	55 1 8 18 18 8 Cs 2	56 2 8 18 18 8 Ba 2							*P* *O* *N* *M* *L* *K*	57 La
			P *O* *N* *M* *L* *K*	81 3 18 32 18 8 Tl 2	82 4 18 32 18 8 Pb 2	83 5 18 32 18 8 Bi 2	84 6 18 32 18 8 Po 2	85 7 18 32 18 8 At 2	86 8 18 32 18 8 Rn 2		
7	*Q* *P* *O* *N* *M* *L* *K*	87 1 8 18 32 18 8 Fr 2	88 2 8 18 32 18 8 Ra 2							*Q* *P* *O* *N* *M* *L* *K*	89 Ac

stemul periodic cu indicația straturilor ocupate cu electroni

	ELEMENTE TRANZIȚIONALE								
	Electronul distinctiv într-un orbital *d*								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2 9 8 2	22 Ti 2 10 8 2	23 V 2 11 8 2	24 Cr 1 13 8 2	25 Mn 2 13 8 2	26 Fe 2 14 8 2	27 Co 2 15 8 2	28 Ni 2 16 8 2	29 Cu 1 18 8 2	30 Zn 2 18 8 2
2 9 18 8 2	40 Zr 2 10 18 8 2	41 Nb 1 12 18 8 2	42 Mo 1 13 18 8 2	43 Tc 1 14 18 8 2	44 Ru 1 15 18 8 2	45 Rh 1 16 18 8 2	46 Pd 0 18 18 8 2	47 Ag 1 18 18 8 2	48 Cd 2 18 18 8 2
2 9 18 18 8 2									
P *O* *N* *M* *L* *K*	72 Hf 2 10 32 18 8 2	73 Ta 2 11 32 18 8 2	74 W 2 12 32 18 8 2	75 Re 2 13 32 18 8 2	76 Os 2 14 32 18 8 2	77 Ir 2 17 32 18 8 2	78 Pt 1 17 32 18 8 2	79 Au 1 18 32 18 8 2	80 Hg 2 18 32 18 8 2
2 9 18 32 18 8 2									

electroni

<table>
<tr><th colspan="5">NALE</th><th colspan="6">LANTANIDE – ACTINIDE</th></tr>
<tr><th colspan="5"></th><th colspan="6">Elementul distinctiv într-un orbital f</th></tr>
<tr><th></th><th>15</th><th>16</th><th>17</th><th>18</th><th></th><th>19</th><th>20</th><th>21–30</th><th>31</th><th>32</th></tr>
<tr><td>2
14
8
2</td><td>27 Co
2
15
8
2</td><td>28 Ni
2
16
8
2</td><td>29 Cu
1
18
8
2</td><td>30 Zn
2
18
8
2</td><td rowspan="3">Nivel de energie</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>1
15
18
8
2</td><td>45 Rh
1
16
18
8
2</td><td>46 Pd
0
18
18
8
2</td><td>47 Ag
1
18
18
8
2</td><td>48 Cd
2
18
18
8
2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>58 Ce
2
9
19
18
8
2</td><td>59 Pr
2
9
20
18
8
2</td><td>60–69</td><td>70 Yb
2
9
31
18
8
2</td><td>71 Lu
2
9
32
18
8
2</td></tr>
<tr><td>2
14
32
18
8
2</td><td>77 Ir
2
17
32
18
8
2</td><td>78 Pt
1
17
32
18
8
2</td><td>79 Au
1
18
32
18
8
2</td><td>80 Hg
2
18
32
18
8
2</td><td>P
O
N
M
L
K</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Q
P
O
N
M
L
K</td><td>90 Th
2
10
18
32
18
8
2</td><td>91 Pa
2
9
20
32
18
8
2</td><td>92 U
2
9
21
32
18
8
2</td><td>93-102</td><td>103 Lw
2
9
32
32
18
8
2</td></tr>
</table>

ale elementelor

O			P
5			6
s	p	d	s
1			
2			
2			
2			
1			
1			
1			
1			
1			
1			
1			
2			
2	1		
2	2		
2	3		
2	4		
.	5		
2	6		
2	6		1
2	6		2
2	6	1	2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6	1	2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6		2
2	6	1	2

Stratul		K	L	M	N	O				P			Q
n		1	2	3	4	5				6			7
Orbital						s	p	d	f	s	p	d	s
72	Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	9					
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	8	18	32	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6	1	2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6	1	2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6	1	2
99	Es	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6	1	2
100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6	1	2
101	Md	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6	1	2
102	No	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6	1	2
103	Lw	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2

atomului în cîmp magnetic). Elementele și ionii cu număr impar de electroni sînt paramagnetice și sărurile lor sînt colorate (R. Ladenburg — — 1921) ; elementele și ionii care au stratul exterior cu configurație de gaz inert sau cu număr par de electroni sînt diamagnetice.

O configurație electronică exterioară a unui ion de 18 electroni sau incompletă se reflectă asupra stabilității sale mai mici, în al doilea caz.

Descoperirea structurii electronice a avut și consecințe practice. Se menționează astfel descoperirea hafniului. Înainte de anul 1922, elementul cu numărul de ordine 72 era căutat printre lantanide. Numărul lantanidelor era greu de prevăzut. Lucrările lui I. Langmuir (1919) au căutat să fixeze numărul de electroni pe diferite straturi. Aceste lucrări au fost modificate de C.R. Bury pe baza unor considerații chimice. N. Bohr (1921) a propus o schemă similară a construcției straturilor de electroni bazată pe spectrele elementelor. O concluzie imediată constă în faptul că lantanidele își completează substratul $4f$ cu 14 electroni (numere atomice 58—71), deci elementul cu numărul atomic 72 nu face parte din seria lantanidelor. Hafniul face parte din grupa a IV-a a sistemului periodic, este un omolog al zirconiului.

Ca urmare a fost abandonată căutarea lui printre lantanide, cercetîndu-se mineralele de zirconiu. D. Coster și D. von Hevesy (1922), examinînd aceste minerale cu raze X, au găsit o serie de linii în acord cu legea Moseley, care corespund hafniului.

Analogi electronici. Așa cum majoritatea proprietăților se explică pe baza construcției straturilor de electroni, și analogia sau omologia trebuie să reflecte o cauză mai profundă : asemănarea de structură electronică.

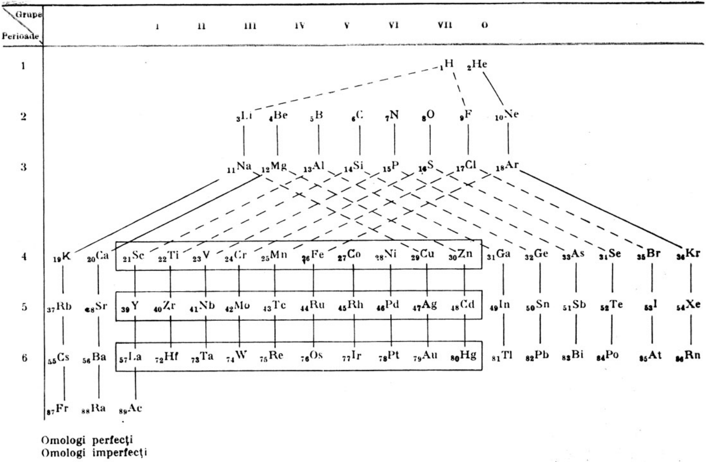
Pe baza analogiilor structurii electronice a diferiților atomi neutri, Bohr a format un sistem periodic. Un rol hotărîtor în determinarea proprietăților elementelor îl are nu numai învelișul atomic exterior, ci și învelișul ionic exterior. Acest sistem a fost dezvoltat de B. V. Nekrasov (1935), ținînd seama de omologia între ioni (tabelul 44).

Se observă că grupa a VIII-a a sistemului periodic clasic nu mai există, ceea ce prezintă avantajul de a nu mai separa elementele acestei grupe în mod artificial în trei despărțituri. Elementele tranziționale sînt încadrate în acest sistem periodic. Astfel, Ca și Zn ca atomi sînt analogi ai Mg. Ionii divalenți respectivi au configurație electronică exterioară diferită și anume : Ca și Mg au configurația de opt electroni, pe cînd Zn, de 18 electroni, ceea ce antrenează proprietăți diferite.

Există omologi perfecți (tabelul 44, linii pline) atunci cînd învelișurile exterioare sînt aceleași pentru orice valență (de exemplu V, Nb, Ta sau As, Sb, Bi), sau omologi imperfecți, cînd analogia este valabilă numai pentru anumite valențe de exemplu V, P, As (linii întrerupte în tabel).

Tabelul 44 scoate în evidență omologia formală a hidrogenului cu fluorul. În perioada a doua în raport cu prima, crește numărul de sarcini pozitive al nucleului și numărul de electroni cu 8 unități. Ionul H^- se află în același raport față de ionul fluor ca și He față de Ne, ca Li^+ față

Tabelul 44. **Sistemul periodic al elementelor (Bohr şi Nekrasov)**



de Na^+ etc. În afară de aceasta, cînd hidrogenul se află sub formă de proton H^+, el nu are nici un omolog electronic. Toate acestea pledează pentru poziţia hidrogenului în grupa a VII-a (G. B. Bochii — 1948). Deoarece protonul se comportă de obicei ca un metal monovalent pozitiv, el se situează în grupa I.

Deşi modelul vectorial a adus importante contribuţii în exploatarea spectrelor atomilor şi ionilor, totuşi superioritatea mecanicii ondulatorii a prilejuit o dezvoltare serioasă a teoriei învelişului de electroni, a explicării proprietăţilor elementelor.

10

RADIOACTIVITATEA ŞI NUCLEELE ATOMILOR

Teoria atomică, dezvoltată în secolul al XIX-lea, a dus la rezultate remarcabile. La sfîrşitul acelui secol se cunoşteau circa 80 de elemente şi se presupunea că fiecare element este format din atomi identici, indivizibili, cu aceeaşi masă şi cu aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice. Atomii indivizibili, cele mai simple forme ale materiei, nu erau înţeleşi într-un mod raţional. Se căuta o explicare a constituţiei lor. W. Prout (1815) a admis că diferiţii atomi se formează printr-un fel de polimerizare a hidrogenului, idee contrazisă de masele atomice fracţionare.

Descoperirea radioactivităţii uraniului (H. Becquerel — 1896) şi explicarea ei prin dezintegrarea atomilor (E. Rutherford şi F. Soddy — 1903) au fost primele indicii sigure asupra existenţei unei structuri intime a atomilor. Curînd, numărul elementelor radioactive cunoscute s-a înmulţit.

Radiaţiile emise de aceste elemente sînt formate în parte din particule. Aceasta dovedea că atomul este un edificiu complex. Difuziunea razelor α prin materie (E. Rutherford — 1911) a dovedit că atomul este format dintr-un nucleu încărcat pozitiv, de dimensiuni mici (10^{-12} cm) şi dintr-un înveliş de electroni care poartă sarcini negative în număr egal cu cele pozitive ale nucleului.

Structura învelişului de electroni a putut fi cercetată din spectrele optice (N. Bohr — 1913, 1921; A. Sommerfeld — 1915; G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit — 1925), din spectrele de raze X (H. G. J. Moseley — 1913), din proprietăţile magnetice (O. Stern şi W. Gerlach — 1921). Aceste cercetări au stabilit că sediul proprietăţilor chimice şi al unor proprietăţi fizice este învelişul de electroni.

Fenomenul de emisie spontană a unor radiaţii, numit *radioactivitate*, îşi are însă locul în nucleele atomilor, edificii complexe, compuse din mai multe particule elementare adică din particule ireductibile la sisteme de particule elementare. S-au perfecţionat metodele de punere în evidenţă a unor radiaţii (Contorul H. Geiger — W. Müller — 1908; camera C. T. R. Wilson — 1912), s-a descoperit faptul că nucleele atomice ale unui element pot diferi prin masa lor (izotopi; F. Soddy — 1912) şi

s-au pus la punct metode sensibile de determinare a maselor atomilor (spectrograful de masă: F. Aston — 1919, A. I. Dempster — 1918 —1922; K. T. Bainbridge — 1932 etc.). S-au stabilit legile după care elementele pierd anumite particule din nucleu şi se transformă unele în altele (E. Fajans, F. Soddy — 1913). S-au descoperit reacţiile nucleare provocate experimental (E. Rutherford — 1919; J. Chadwick — 1922), radioactivitatea artificială (Irène Curie şi F. Joliot — 1934).

Numărul particulelor elementare, constituente ale materiei, s-a înmulţit considerabil (protonul — E. Rutherford — 1920; neutronul — J. Chadwick — 1932; pozitronul — C. D. Anderson—1932). Radiaţia cosmică (V. Hess — 1911) a furnizat noi date asupra particulelor elementare. S-au descoperit mezonii de către C. D. Anderson şi S. R. Neddermeyer (1936). C. Powell, G. P. S. Occhialini, C. Lattes în anul 1947 au descoperit mezonii π. S-a descoperit antiprotonul (1955), antineutronul (1956), neutrinoul (Reines şi Cowan — 1956) etc. Aceste antiparticule pun astăzi problema antimateriei.

De la prima reacţie nucleară provocată cu ajutorul unor particule accelerate artificial (I. D. Cockcroft şi T. S. Walton — 1932) s-au făcut progrese uimitoare în tehnica accelerării particulelor (acceleratorul R. J. van de Graff — 1933; ciclotronul E. O. Lawrence — 1934, betatronul, fazotronul etc.).

Descoperirea fisiunii nucleare (O. Hahn, F. Strassmann — 1939) şi construirea primului reactor nuclear (E. Fermi — 1942) au deschis era energiei nucleare.

Mijloace tehnice speciale au permis obţinerea elementelor transuranice (E. Mc. Millan şi P. H. Abelson după 1940), a unor izotopi speciali (deuteriul — E. W. Washburn şi H. C. Urey — 1932; tritiul — L. W. Alvarez, R. Cornog — 1939 etc.). O preocupare specială în ultima vreme constă în realizarea controlată a fuziunii nucleare. Formele de existenţă a materiei se dovedesc tot mai complexe.

Nucleele radioactive se folosesc în cercetarea chimică, în analiza chimică, în biochimie şi în alte domenii.

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Descoperirea elementelor radioactive naturale. Radioactivitatea a fost descoperită de H. Becquerel (1896). Razele X, descoperite de W. C. Roentgen (1895), provoacă atît fosforescenţa (luminiscenţă datorită iluminării prealabile, a corpului emiţător, dependentă de temperatură, care durează un timp relativ lung) materialelor pe care le întîlnesc, cît şi a materialului din anticatodul care le produce. Se pune întrebarea dacă substanţele fosforescente nu produc raze X. S-a încercat astfel

să se impresioneze placa fotografică (sensibilă la raze X) cu sulfură de zinc fosforescentă sau cu sulfură de calciu expusă la lumină în prealabil. Becquerel a făcut experienţe cu săruri de uraniu, dintre care unele erau fluorescente (luminiscenţă independentă de temperatură, care durează un timp foarte scurt după iluminarea corpului emiţător). Lăsînd plăcile în acelaşi sertar cu substanţele respective şi la reluarea experienţelor controlînd plăcile prin developare, a constatat că ele sînt impresionate fără ca substanţa să fie expusă în prealabil la lumină, deşi plăcile erau învelite în hîrtie neagră. De aici, concluzia că sărurile de uraniu emit radiaţii care pătrund prin hîrtie, foiţe metalice şi impresionează placa fotografică. M. Curie (1897) a arătat că orice compus al uraniului, chiar nefosforescent, impresionează placa fotografică. Fenomenul este deci independent de fluorescenţă şi de temperatură.

Curînd, G. C. Schmidt şi P. şi M. Curie au semnalat (1898) radioactivitatea toriului. Cercetînd pechblenda de Saint-Ioachimsthal (Joachimov) ei au constatat că este mai activă decît oxidul de uraniu pur. Ea trebuie să conţină deci un element mai radioactiv decît uraniul. Prin prelucrarea pechblendei, (1898) s-a ajuns la concluzia că mai există două elemente noi radioactive. Unul se separă alături de arsen, antimoniu şi bismut, pe care P. şi M. Curie nu l-au putut separa de bismut. M. Curie l-a numit poloniu. Celălalt, care se separă împreună cu bariul a fost numit de cei doi cercetători radiu. Pentru a obţine 1 g radiu s-au prelucrat 6—7 tone de minerale din cele mai bogate. Poloniul se găseşte în cantitate şi mai mică în pechblendă (1/5000 faţă de radiu). M. Curie a determinat masa atomică a radiului cu ajutorul sistemului periodic (226). Masa atomică determinată pe cale chimică are valoarea de 226,05. Ulterior s-a dovedit că radiul provine din uraniu.

Poloniul este omologul superior al telurului şi are caracter metalic. Hidrura poloniului — PoH_2 — a fost identificată prin oglinda invizibilă, radioactivă.

A. Debierne a semnalat (1899) actiniul, care se separă împreună cu fierul şi lantanidele, deoarece este un omolog superior al lantanului. Nu s-a separat în cantitate ponderabilă, în pechblendă găsindu-se în cantitate mult mai mică decît poloniul. Actiniul, în cantităţi de ordinul miligramelor s-a obţinut bombardînd radiul cu neutroni. B. Boltwood a descoperit apoi ioniul; O. Hahn, mesotoriul şi radiotoriul, iar O. Hahn şi L. Meitner (1918), protactiniul.

Radiaţiile emise de elementele radioactive. Elementele radioactive naturale emit trei feluri de radiaţii : α, β şi γ. E. Rutherford (1899) a presupus că este vorba numai de raze α şi β. P. Curie (1900) a arătat că o parte a radiaţiilor nu este deviată într-un cîmp magnetic. P. Villard (1900) a arătat că aceste ultime radiaţii, numite radiaţii γ, au o mare putere penetrantă.

Radiaţiile α. E. Rutherford (1903) şi E. Rutherford şi T. Royds (1909) au introdus o cantitate de radon într-un tub subţire

1 (fig. 62). Razele α trec prin peretele tubului *1*, sînt presate cu ajutorul mercurului *2* în tubul de descărcări *3*, unde se produce spectrul heliului.

Deviaţii în cîmpuri electrice şi magnetice ale razelor α au arătat că sarcina specifică *e*/*m* purtată de 1 g de raze α este $4{,}813 \cdot 10^3$ u.e.m. C.G.S. Deoarece un ion-gram poartă 9649 u.e.m. C.G.S. raportul dintre sarcină şi masă este exact 2. Dacă particula poartă sarcina 1 ca şi ionul de hidrogen, atunci masa ei este 2 ; dacă poartă sarcina 2, masa ei este 4.

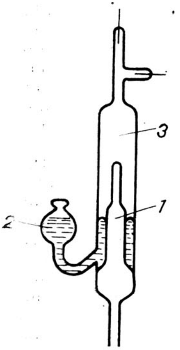


Fig. 62

Pentru a preciza masa, s-a determinat sarcina purtată de o particulă, care este de circa $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S., deci dublul celei a unui electron. Această determinare a fost efectuată de E. Rutherford şi H. Geiger (1908), măsurînd încărcarea produsă pe un electrometru de un fascicul de raze X al unei surse radioactive. Trecînd particulele α într-o cameră cu un gaz rarefiat, acesta este ionizat. Dacă unul din pereţi este legat la un electrometru pus la pămînt printr-o rezistenţă mare se observă o deviaţie a acului galvanometrului pentru fiecare particulă α care străbate camera. În acest fel au fost numărate particulele α. Particulele s-au mai numărat cu spintariscopul lui W. Crookes (1903). De aici rezultă că particulele α sînt nuclee de heliu dublu ionizate He^{2+}.

La dezintegrarea radiului prin particule α,după pierderea sarcinilor, se obţin 0,043 ml He pe gram de radiu într-un an, după ce s-a ţinut seama de particulele α emise de produşii de dezintegrare ai radiului. Numărul particulelor α emise de aceeaşi cantitate de radiu în acelaşi timp este $11{,}6 \,.\, 10^{17}$. La volumul molar vor corespunde :

$$\frac{11{,}6 \,.\, 10^{17} \,.\, 22414}{0{,}043} = 6{,}04 \cdot 10^{23} \text{ atomi,}$$

adică numărul lui Avogadro. Viteza particulelor α este $1{,}4 \,.\, 10^9 - 2 \,.\, 10^9$ cm/s, adică 1/20 — 1/15 din viteza luminii.

Se numeşte *parcurs*, distanţa pe care o parcurg particulele α sau alte particule prin aer (la 15°C şi 760 mm Hg) sau alt mediu omogen, pînă cînd energia lor se reduce la cea de agitaţie termică. Fiind particule grele, parcursul lor este mic (0,1 mm în Al). Particulele α avînd o viteză mare, au o putere mare ionizantă, ceea ce permite studiul lor în camera Wilson. Difracţia razelor α prin metale este slabă. Razele produc luminiscenţe unor substanţe, ca sulfura de zinc, hexacianoplatinatul (I V) de bariu etc. De asemenea produc acţiuni chimice şi calorice. Energia unor astfel de radiaţii este de circa $9{,}6 \,.\, 10^7$ kcal/mol, în timp ce energia reacţiilor chimice, în care are loc un schimb de electroni, este de circa 10—100 kcal/

mol, deci de aproximativ un milion de ori mai mare decît a reacţiilor chimice. Acest fapt explică de ce emisiile radioactive sînt independente de temperatură. Emisiile radioactive mai sînt independente de presiune şi de combinaţia în care elementul este angajat.

Radiaţiile β. Aceste radiaţii sînt compuse din electroni în mişcare, aşa cum rezultă din devieri în cîmpuri electrice şi magnetice. Radiaţia β este de origine nucleară, întrucît elementul respectiv îşi schimbă cu totul proprietăţile chimice. Viteza lor atinge 0,99 din viteza luminii şi sînt deviate în sens contrar radiaţiilor α (fig. 63) pe ecranul luminescent *1*. Viteza depinde de elementul din care provine. Masa acestor particule variază cu viteza. Particulele β sînt mai uşor deviate de un cîmp electric şi magnetic decît cele α, din cauza masei lor mici. Pentru acelaşi motiv au putere ionizantă de circa 100 ori mai mică decît a razelor α. Parcursul lor (uneori 13 m) este mult mai mare decît al razelor α. Razele β încarcă un conductor, cu electricitate negativă, descarcă un electroscop încărcat pozitiv, produc fenomene de luminiscenţă, fenomene chimice etc.

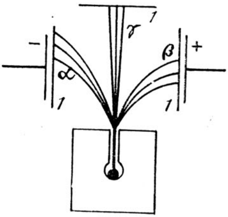


Fig. 63

Radiaţiile γ. Aceste radiaţii sînt de natură ondulatorie, asemănătoare luminii şi razelor X. Nu sînt deviate în cîmpuri electrice şi magnetice. Lungimea lor de undă determinată cu un cristal (E. Rutherford şi E. N. da C. Andrade — 1914) este $\lambda = 10^{-8}$ pînă la10^{-11} cm, după natura elementului care le produce. Razele γ însoţesc emisia radiaţiilor α şi β. În general, emisia de radiaţie β este însoţită de raze γ. L. Meitner (1925) a arătat că după emisia α şi β de către nucleu, acesta suferă un rearanjament rezultînd o eliberare de energie care se emite sub forma radiaţiei γ. Deci, nucleul are o structură care poate fi schimbată. Există radiaţii β şi γ care nu provin din nucleul atomic, ci din învelişul electronic. Razele γ se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii, au putere foarte mare de penetraţie şi ionizează indirect gazele. Razele γ cu lungime de undă mică se numesc raze γ dure, din cauza puterii de pătrundere mai mare, iar cele cu lungime de undă mai mare se numesc raze γ moi. Razele γ străbat plăci de plumb de cîteva zeci de cm. Ellis şi J. Thibaud au identificat în radiaţia γ a radioelementelor grupe monocromatice.

Toate radiaţiile produc efecte chimice din cauza energiei lor mari. Ionii trec în radicali liberi, hidrogenul este activat, oxigenul se ozonizează, sticlele cu mangan se colorează în violet, cele ce conţin fier în brun, vaporii de apă sînt descompuşi etc. (L. Gray — 1955). P. Curie şi A. Laborde (1903) au arătat că aceste radiaţii produc efecte termice, folosind două vase Dewar în care s-au introdus o sare de bariu şi

una de radiu. S-a constatat că termometrul din vasul cu radiu arată o temperatură mai înaltă. Razele α, β şi γ sînt caracteristice substanţei care le emit.

Metode pentru punerea în evidenţă a radiaţiilor α,β *şi* γ. După modul în care se înregistrează procesul de ionizare se deosebesc detectoare bazate pe acţiunea fotografică, detectoare cu scintilaţie, pe colectarea ionilor în gaze, metode chimice şi metoda P. Cerenkov. Pentru urmărirea mecanismelor unor procese nucleare la energii mari se folosesc: camera Wilson, camera cu bule sau emulsiile nucleare. Pentru detectarea şi determinarea energiei particulelor foarte rapide sînt folosite detectoarele P. Cerenkov.

Emulsia fotografică. La trecerea unei particule prin emulsia fotografică se produce disocierea cîtorva molecule de bromură de argint care pot fi developate. La developare, traiectoria se materializează printr-un şir de granule negre, care se pot urmări la microscop. Impresionarea plăcii fotografice depinde de puterea ionizantă a particulei. Interacţiunea razelor γ cu diferite substanţe produce fie un efect fotoelectric, cînd fotonul cedează întreaga lui energie fotoelectronului, fie un efect Compton la elemente uşoare, cînd întîlnind un electron liber sau uşor legat îi cedează o parte din energia lui şi în sfîrşit, pot apare doi electroni (poziton şi negaton). Deci prin trecerea cuantelor γ prin plăci fotografice apar urmele electronilor de diferite energii în emulsia fotografică.

Spintariscopul (*spintaris* = scînteie). E. Rutherford a utilizat un ecran de sulfură de zinc pentru detectarea particulelor α, observînd cu ochiul liber scintilaţiile produse. Electronii ridicaţi într-o stare superioară de energie revin la starea fundamentală emiţînd o linie sau o bandă de fluorescenţă. Astăzi se folosesc aşa-numiţii fosfori (NaI, $CaWO_4$, naftalina, antracenul, stilbenul).

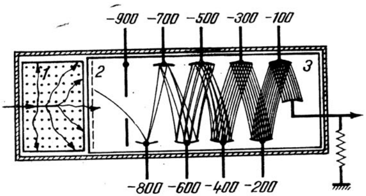


Fig. 64

Scintilaţia se pune în evidenţă într-un fotomultiplicator (fig. 64) format dintr-un cristal fluorescent (fosforul), în care particula lasă o urmă groasă *1* ce produce radiaţiile scintilaţiei. Acestea lovesc un fotocatod *2*, fotoelectronii rezultaţi sînt acceleraţi de o serie de electrozi la

diferite tensiuni *3* şi, datorită unui proces de emisie secundară de electroni, ei sînt multiplicaţi şi se obţine un plus de curent pentru fiecare radiaţie. Fotomultiplicatorul este un detector (contor) de scintilaţie în care ochiul este înlocuit cu o fotocelulă.

Detectoare bazate pe colectarea ionilor în gaze. Colectarea ionilor se face cu ajutorul unui cîmp electric. Particulele încărcate electric, în mişcare, ionizează atomii şi moleculele de gaz prin care trec. Electronii smulşi, cu viaţă scurtă, se fixează pe alte molecule pe care le transformă în ioni negativi. Particulele α, avînd masă şi sarcină mare, produc un număr mare de ioni pe centimetrul de drum parcurs. Razele β produc o ionizare mult mai slabă. Radiaţiile γ produc ionizare indirectă prin efect fotoelectric, efect Compton şi formare de perechi de electroni. Deci, aceste particule secundare produc ionizarea gazelor. Fenomenul de ionizare se înregistrează cu : electroscopul, camera de ionizare, contorul Geiger-Müller şi camera de ceaţă.

E l e c t r o s c o p u l. Aparatul constă dintr-un conductor, la capetele căruia se găsesc două foiţe de aur. Foiţele se îndepărtează cînd sînt încărcate electric şi se apropie la descărcare într-un gaz ionizat. Deplasarea celor două foiţe este o măsură a sarcinii pe care o poartă particulele, iar viteza cu care se descarcă este o măsură a intensităţii ionizării gazului. Metoda aceasta este indicată pentru radiaţiile cu putere de ionizare mare (raze α). Măsurarea intensităţii ionizării gazului se efectuează prin comparare cu o probă radioactivă etalon.

C a m e r a d e i o n i z a r e. Aceasta este formată dintr-un cilindru metalic *1* (fig. 65) care constituie unul dintre electrozi, al doilea constînd dintr-o tijă metalică *2* care trece printr-un material izolant *3*, la electroscopul *4*, şi o foiţă de aluminiu *6* cu grosime de 0,1 mm, prin care pătrund în cameră radiaţiile de la sursa *5*. Capacul de aluminiu *6* opreşte radiaţiile α de la distanţa de 4—5 cm. Dacă sursa este la 20—30 cm de cameră atunci

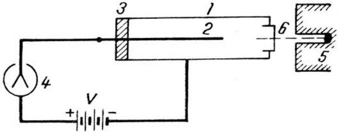


Fig. 65

razele α nu mai ajung la foiţă. Cu o placă de 2—3 mm grosime se pot opri radiaţiile β în timp ce cele γ se manifestă şi de la o distanţă de 2 m. În lipsa capacului pătrund toate cele trei feluri de radiaţii. În circuitul exterior se poate monta un amplificator electronic al curentului de ionizare format, care este o măsură a radioactivităţii preparatului. Sensibilitatea metodei creşte paralel cu puterea ionizantă a razelor. Camera este încărcată negativ

de la o baterie. Intensitatea curentului înregistrat depinde de tensiunea V aplicată, cel puţin pentru valori mici ale acesteia. Firul central se găseşte la polul pozitiv aşezat între doi electrozi auxiliari, în cazul electrometrului cu fir. O astfel de cameră se numeşte *contor proporţional*. În acest caz, numărul de ioni este proporţional cu intensitatea fasciculului incident. Montajele electronice, cu mare putere de amplificare, care permit numărarea particulelor, poartă numele de *cameră numărătoare*. Camerele de ionizare care înregistrează întreaga energie radiantă primită într-un anumit interval de timp se numesc *dozimetre*.

Contorul Geiger-Müller. A fost imaginat de E. Rutherford şi M. Geiger în 1908 şi perfecţionat în decursul timpului (H. Geiger, W. Müller — 1928). În principiu contorul (numărătorul) constă dintr-un tub de sticlă sau metal *2* şi un fir *1* (anod) aşezat în lungul axei tubului (fig. 66). Catodul este fie tubul metalic, fie un strat de grafit sau metalic aplicat pe partea interioară a tubului. Ca gaz de umplere

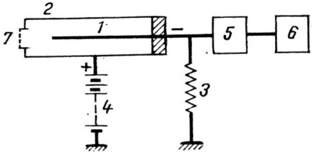


Fig. 66

serveşte argonul la presiunea de circa 100 tori. Tensiunea *4* între electrozi (1000—3000 V) dă naştere unui cîmp electric atît de mare încît descărcarea electrică ia forma unei avalanşe. O particulă pătrunde în aparat, ionizează gazul (ionizare primară), ionii şi electronii sînt acceleraţi, produc o ionizare secundară etc. Moleculele excitate sau ionizate emit fotoni pentru a reveni la starea fundamentală; la rîndul lor aceştia produc fotoelectroni. Descărcarea în avalanşă dă un puls de durată scurtă înregistrat de un instrument. Descărcarea este întreruptă printr-o rezistenţă *3* mare, în serie cu contorul, pentru ca acesta să poată face o nouă înregistrare. În contorii cu „autoextincţie", descărcarea se suprimă automat. Aceştia sînt umpluţi cu argon la circa 100 tori şi vapori de alcool. Energia atomilor excitaţi şi a ionilor este folosită pentru fragmentarea moleculei organice, astfel încît nu mai apar efecte secundare nedorite. După aceste întreruperi, aparatul este gata să deceleze o nouă particulă. Se construiesc contoare pentru particule α, neutroni, raze γ, raze Roentgen moi etc. Un amplificator *5* şi un dispozitiv de numărare *6* a particulelor completează echipamentul contorului.

Camera cu ceaţă (C. T. R. Wilson — 1912). În acest aparat, ceaţa permite observarea şi fotografierea particulelor ionizante.

Aparatul constă (fig. 67) dintr-o cameră cilındrică, închisă *1*, cu perete de sticlă, umplută cu un gaz la o anumită presiune în care se mişcă un piston *2*. Capătul pistonului este prevăzut cu un strat de gelatină umedă (apă, alcool), astfel încît volumul camerei să fie plin de vapori saturanţi. Deplasînd pistonul spre a mări volumul se produce o destindere adiabatică. Vaporii devin suprasaturanţi. Dacă în momentul destinderii trece

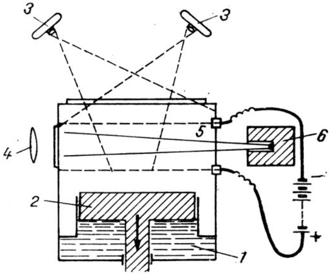


Fig. 67

o particulă ionizantă provenită din preparatul *6*, prin cameră, vaporii suprasaturanţi se condensează pe ionii formaţi, care devin centrul unei picături microscopice de lichid, astfel încît drumul particulei se poate vedea şi fotografia (luminînd puternic camera cu condensatorul *4* şi fotografiind dintr-o direcţie perpendiculară pe fasciculul de lumină). În dispozitivele noi particula care intră în cameră declanşează destinderea gazului şi a obiectivului fotografic *3*, care înregistrează drumul său. Între fundul pistonului şi partea opusă a camerei se află plăcile unui condensator *5* la o tensiune continuă de 100—200 V, care îndepărtează ionii formaţi în cameră. Curentul la plăci se întrerupe la efectuarea destinderii. Într-un cîmp magnetic particula urmează o traiectorie circulară, din a cărei rază, cîmpul fiind cunoscut, se calculează viteza şi masa ei. Urmele depind de puterea ionizantă a radiaţiilor. Particulele α dau un mare număr de ioni pe cm de parcurs (la 760 mm Hg — cîteva zeci de mii) ; urmele sînt groase şi continue. Particulele β, cu putere de ionizare mică (circa 100 ioni pe cm) dau urme subţiri, ca picături răzleţe şi frînte din cauza ciocnirilor cu atomii gazului. Radiaţia γ, prin electronii secundari (fotoelectroni etc.), ia aspectul unor linii luminoase foarte scurte, îndepărtate dezordonat în toate direcţiile, de-a lungul direcţiei de propagare.

D e t e c t o r u l C e r e n k o v. Efectul Cerenkov a fost descoperit în anul 1934 şi studiat experimental de D. C e r e n k o v. Teoretic a fost

explicat de I. Tamm şi I. Frank. Cînd o particulă încărcată electric străbate un mediu dielectric (sticlă organică, apă, sticlă) cu o viteză mai mare decît viteza luminii în acest mediu, din punctele traiectoriei parcurse de particulă sînt emişi fotoni. Se obţin circa 300 fotoni pe centimetru de traiectorie, în domeniul vizibil. Detectorul Cerenkov (fig. 68) constă din camera metalică *6*, în care pătrunde o radiaţie prin fereastra *5* într-un mediu *4* în care se produc radiaţii Cerenkov ghidate de ghidul de lumină *3* spre un fotomultiplicator *1*, *2*. Cu ajutorul acestui detector se pot număra particulele şi se poate determina viteza lor.

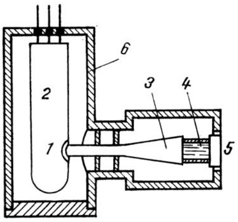


Fig. 68

Teoria dezintegrărilor radioactive,. E. Rutherford şi F. Soddy (1903) au formulat ipoteza că radiaţiile α, β şi γ provin din dezintegrarea sau descompunerea nucleelor elementelor radioactive. Atomii radioactivi se transformă în alţi atomi. Mai tîrziu s-a dovedit clar că atît particulele α cît şi β provin din nucleul atomic. Electronii exteriori au un rol auxiliar în unele fenomene radioactive. Intensitatea radiaţiilor unui element este independentă de compusul din care acesta face parte. Elementele noi îşi restructurează învelişul de electroni, eliminînd sau acceptînd electroni de la atomii vecini. Procesul este posibil din cauza energiei mici implicate în restructurare faţă de energia eliberată în procesul de dezintegrare. Caracterul statistic al dezintegrărilor radioactive a fost stabilit de E. Schweidler (1906). Procesul de dezintegrare se produce după anumite legi, cu o anumită viteză. Radiaţiile respective se caracterizează prin energia şi parcursul lor.

Legile deplasărilor radioactive. Pentru dezintegrarea prin emisie de particule α şi β aceste legi au fost stabilite de K. Fajans, F. Soddy şi A. Russel (1913). O transformare prin emisie de particule α se poate scrie :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (1) $$

de exemplu :

$$ {}^{238}_{92}\mathrm{U}_1 = {}^{234}_{90}\mathrm{UX}_1 + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (2) $$

Deci „Un element care ia naştere printr-o dezintegrare α se găseşte în sistemul periodic cu două grupe mai la stînga decît elementul din care rezultă". Noul element format are o masă cu patru unităţi mai mică.

Transformarea radioactivă se mai poate face prin emisie de particule β. Se deosebesc două cazuri, după cum se expulzează electroni sau pozitroni :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}e \text{ sau } n \longrightarrow p + e^{-} \tag{3} $$

şi

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y} + {}^{0}_{1}e \text{ sau } p \longrightarrow n + e^{+} \tag{4} $$

„Cînd un element radioactiv se transformă prin pierdere de electroni, noul element se deplasează în sistem cu o grupă mai spre dreapta faţă de elementul din care provine, şi invers pentru cazul în care pierde pozitroni". Elementul nou are aceeaşi masă cu cel care se dezintegrează.

A doua relaţie (4) este frecvent înlocuită cu o captură de electroni din stratul K şi rareori din stratul L. Captura K sau L deplasează elementul nou cu un loc mai la stînga în sistemul periodic :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}e = {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y} \text{ sau } p + e^{-} = n \tag{5} $$

Efectul capturii K este echivalent cu emisia unui pozitron. Noul izotop format posedă numărul Z mai mic cu o unitate decît cel de origine. Locul electronului din stratul K captat este luat de alţi electroni exteriori şi se emite o cuantă X din seria K a noului element format.

Ţinînd seama că prin deplasările de mai sus se schimbă valenţa elementelor, aceste legi se mai numesc şi legi de valenţă.

Tranziţiile izomere se referă la o transformare a unui atom excitat în altul stabil prin emisie de energie, proces în care poziţia elementului în sistem nu variază :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{Y} \text{ (excitat)} = {}^{A}_{Z}\mathrm{Y} + \text{energie} \tag{6} $$

V i t e z a t r a n s f o r m ă r i l o r r a d i o a c t i v e. Viteza unei transformări radioactive urmează o lege cinetică de ordinul întîi. Deci scăderea numărului de atomi $-\mathrm{d}n$ în timpul $\mathrm{d}\tau$ este proporţională cu n, numărul total de atomi transformabili :

$$ -\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} = \lambda n \tag{7} $$

unde λ este aşa-numita constantă de dezintegrare (v. mai jos). Ecuaţia (7) se integrează după separarea variabilelor:

$$-\frac{dn}{n} = \lambda \, d\tau \text{ şi } -\int\frac{dn}{n} = \lambda\int d\tau$$

deci:

$$\ln n = -\lambda\tau + A$$

Constanta de integrare A se determină din condiţiile iniţiale. La timpul $\tau = 0$, $n = n_0$. Deci $\ln n_0 = A$. De aici rezultă:

$$\ln\frac{n}{n_0} = -\lambda\tau \text{ sau } n = n_0 e^{-\lambda\tau} \quad (8)$$

Valoarea lui λ este caracteristică unui anumit element radioactiv. Cu cît λ este mai mare, cu atît radioactivitatea scade mai repede. Inversul acesteia $1/\lambda$, are dimensiunile unui timp, şi reprezintă *viaţa medie statistică* a atomilor unui element radioactiv. Pentru a caracteriza durata de existenţă a elementelor radioactive se foloseşte timpul de înjumătăţire sau perioada $\tau_{1/2}$. Acesta este timpul în care cantitatea sau numărul de atomi radioactivi dintr-un element scade la jumătate din valoarea iniţială. Deci, dacă $n = \frac{n_0}{2}$ se introduce în relaţia de mai sus, rezultă:

$$\frac{n_0}{2} = n_0 e^{-\lambda\tau_{1/2}}$$

sau

$$-\lambda\tau_{1/2} = \ln\frac{1}{2}$$

deci

$$\lambda\tau_{1/2} = \ln 2 \quad \tau_{1/2} = \frac{2{,}3026 \lg 2}{\lambda}$$

sau

$$\tau_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \quad (9)$$

Faptul că λ şi $\tau_{1/2}$ au valori probabilistice, înseamnă că ele nu dau informaţii asupra comportării atomilor individuali, ci arată numai cum evoluează un ansamblu de particule al cărui număr de atomi trebuie să fie foarte mare (10^{-6} mg radiu conţine $3 \cdot 10^{12}$ atomi). Aceasta înseamnă că unele nuclee pot să dispară imediat, pe cînd altele au o viaţă foarte lungă.

Echilibrul radioactiv. Uraniul şi toriul au timpi de înjumătăţire foarte lungi, viaţa lor este foarte lungă, radioactivitatea

foarte slabă şi aparent constantă în timp. De aceea ele există pînă în zilele noastre. La elementele cu viaţă scurtă, de exemplu radonul şi toriul C′, radioactivitatea este mai intensă şi descreşte repede cu timpul. În fig. 69 curba descendentă *I* reprezintă fracţiunea din numărul iniţial de atomi *n* care există încă netransformaţi la diferiţi timpi, ea reprezintă „moartea

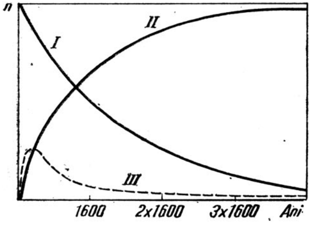


Fig. 69

Tabelul 45. **Timpii de înjumătăţire ai unor elemente radioactive**

Substanţa		$\tau_{1/2}$
Uraniu	$^{238}_{92}U$	4,56 . 10^9 ani
Radiu	$^{226}_{88}Ra$	1 590 ani
Radon	$^{222}_{86}Rn$	3,85 zile
Toriu	$^{212}_{84}ThC'$	3.10^{-7} s
Toriu	$^{232}_{90}Th$	$1,34.10^{10}$ ani

statistică a nucleelor". Curba *II* reprezintă numărul de atomi care se formează conform ecuaţiei (8) în acelaşi timp (indiferent dacă ei mai există sau nu). Ţinînd seama de timpul de înjumătăţire a radiului, care este 1590 ani, pe cînd al emanaţiei (Rn) 3,85 zile (tabelul 45) rezultă că emanaţia se formează şi dispare repede transformîndu-se în alţi compuşi. În circa două luni se ajunge la o stare în care cantitatea de atomi de emanaţie care se formează în unitate de timp este egală cu cea care se dezintegrează în acelaşi timp. Proporţiile relative între radiu şi emanaţie devin independente de timp. Se atinge un echilibru radioactiv între radiu şi emanaţie. Curba *III*, cu ordonatele mărite de aproximativ 20 000 de ori, arată masa de radon care există real în orice moment. După două luni se transformă numai $7 \cdot 10^{-5}$ din cantitatea iniţială de radiu. Deci se poate considera radiul ca o sursă constantă de radon care practic nu variază în timp.

Unii nuclizi sînt genetic legaţi. Se consideră că elementele A, B, C, D se transformă după procesul A⟶B⟶C⟶D şi că acestora le corespund constantele de dezintegrare : λ_A, λ_B, λ_C, λ_D. Notînd cu n_A, n_B, n_C, n_D numărul de atomi de fiecare specie la echilibru, se pot scrie relaţiile :

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = \lambda_A n_A,$$

$$-\frac{dn_B}{d\tau} = \lambda_B\, n_B - \lambda_A\, n_A = 0$$

$$-\frac{dn_C}{d\tau} = \lambda_C n_C - \lambda_B n_B = 0$$

$$-\frac{dn_D}{d\tau} = \lambda_D n_D - \lambda_C n_C = 0$$

de unde rezultă :

$$\lambda_A \; n_A = \lambda_B n_B = \lambda_C n_C = \lambda_D n_D = \text{const.} \qquad (10)$$

Echilibrul se atinge cînd viteza de formare a unui element din elementul generator este egală cu viteza de dezintegrare.

Relaţia arată că viteza de dezintegrare a elementelor la echilibru este aceeaşi. S-a determinat experimental că 1 g de uraniu este în echilibru cu $3,4 \cdot 10^{-7}$ g Ra şi $2,2 \cdot 10^{-12}$ g Rn.

Aceste valori rezultă şi din raportul perioadelor : $1,4 \cdot 10^{17} : 4,99 \cdot 10^{10} : 3,305 \cdot 10^{5}$, conform relaţiilor (9) şi (10).

Relaţia (10) este valabilă numai atunci cînd elementul iniţial se dezintegrează foarte încet, încît să se poată considera constantă cantitatea sa, în timpul necesar stabilirii echilibrului radioactiv între elementele care derivă din el. Deci nu se poate realiza un echilibru adevărat, ci unul aproximativ.

Determinarea timpului de înjumătăţire. Pentru elemente radioactive cu timp de înjumătăţire mare (Ra) se pot număra direct numărul de particule emise de o cantitate cunoscută de element pe secundă. De exemplu pentru 1 g de Ra, acest număr este $n = 3,7 \cdot 10^{10}$. Cu această valoare se poate determina numărul lui Avogadro sau timpul de înjumătăţire. Notînd cu n numărul de atomi dintr-un gram de radiu, rezultă :

$$\lambda n = 3,7 \cdot 10^{10}$$

$$\text{însă } n = \frac{\mathbf{N}}{M} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{226}$$

unde **N** este numărul lui Avogadro şi M — masa atomică a radiului. Deci :

$$\lambda_{Ra} = \frac{226 \cdot 3,7 \cdot 10^{10}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Timpul de înjumătăţire decurge din relaţia $\tau_{1/2} = 0,693/\lambda = 0,693/1,39 \cdot 10^{-11} \approx 1590$ ani. Pentru timpul de înjumătăţire al radonului se poate aplica relaţia :

$$\lambda_{Ra} n_{Ra} = \lambda_{Rn} n_{Rn} \qquad (11)$$

Cunoscînd pe cale analitică raportul între radiu şi radon, rezultă:

$$\lambda_{Rn} = \lambda_{Ra} \cdot \frac{222}{226} \cdot \frac{3{,}4 \cdot 10^{-7}}{2{,}2 \cdot 10^{-12}}$$

$$\lambda_{Rn} = 2{,}08 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$$

Cu valoarea aceasta, introdusă în relaţia (9) se obţine timpul de înjumătăţire al radonului $\tau = 3{,}85$ zile. Timpul de înjumătăţire pentru substanţe care emit concomitent mai multe feluri de particule se determină absorbind unele dintre ele în ecrane adecvate.

Energia şi spectrele radiaţiilor α, β şi γ. *Radiaţiile* α. Puterea penetrantă a radiaţiilor depinde de viteză, deci de energia cinetică a acestora. Există radioelemente care emit un singur grup de raze α (radon, radiu A, toriu A, poloniu) şi altele (radiotoriu, toriu C, actiniu C, radiu) care emit grupuri de raze α caracterizate prin viteze diferite) notate cu α_0, α_1 etc. în tabelul 46). Viteza v se măsoară direct prin deviere în cîmp magnetic, ţinînd seamă de formula:

$$r = \frac{M}{2\,e\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{v}{H} \tag{12}$$

unde $\beta = v/c$, M — masa, H — intensitatea cîmpului, e sarcina elementară şi r raza traiectoriei. Razele α dintr-o substanţă radioactivă *1* (fig. 70, *a*) trec printr-o fantă *2* şi lovesc o placă fotografică *3*. Dispozitivul este închis într-o cutie golită de aer care se află între polii unui electromagnet (metoda directă). Metoda de focalizare (fig. 70, *b*) se sprijină pe

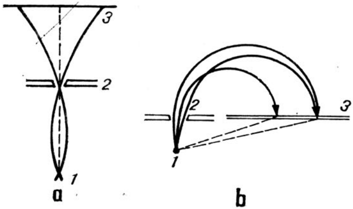


Fig. 70

deviaţia magnetică la 180°. Aceasta a fost aplicată razelor α de către S. R o s e n b l u m (1929). Aparatul este asemănător cu cel din metoda directă, cu deosebirea că fanta *2* fiind mai largă, razele α descriu semicercuri complete cu razele date de formula (12). Unghiul dintre placă, fantă şi sursă este drept pentru toate particulele. Particulele cu aceleaşi viteze se concentrează în acelaşi loc pe placă.

Radiaţiile α ale unor elemente formează un spectru energetic (tabelul 46). Se observă că energia acestor particule este foarte mare. Astfel, ThC′ conţine un fascicul de radiaţii α a căror energie iniţială este 10,538 MeV şi o viteză de $2,250 \cdot 10^9$ cm/s. Transformînd în calorii această energie, pentru un mol de particule, se obţine :

$$10,538 \cdot 10^6 \cdot 3,8 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,41 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol.}$$

Tabelul 46. **Energia razelor α pentru unele elemente**

Elementul	$\tau_{1/2}$	λ,s $^{-1}$	Viteza 10^9 cm/s	Energia 10^6 eV	Parcursul cm
AcCα_0	2,16 m	$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,784	6,694	5,43
α_1			1,737	6,273	4,98
ThC α_1	212 m	$6,7 \cdot 10^{-5}$	1,710	6,083	4,73
α_2	—	—	1,665	5,762	—

Energia aceasta este enormă în raport cu cea care se produce în procesele chimice şi care afectează straturile de electroni.

Întrucît energia medie cheltuită de o particulă α pentru a crea un ion pozitiv şi un electron este, în aer, de circa 32,5 eV, înseamnă că o particulă α de 3 MeV care are un parcurs prin aer la 15°C şi 760 mm Hg de 1,7 cm, produce circa 4 000 perechi de ioni gazoşi pe mm de drum parcurs. Deoarece energiile particulelor α sînt foarte mari, iar pierderea de energie într-un proces elementar de ciocnire este foarte mică, drumurile particulelor α sînt rectilinii.

Numai temperaturi enorme pot afecta fenomenele radioactive. Dacă energia unei particule emise de ThC ($E_{cin} = 6,62 \text{ MeV} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ erg), este considerată ca o agitaţie termică, temperatura care corespunde acestei energii este în medie :

$$T = \frac{2E_{cin}}{3k} = \frac{2 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-16}} = 5 \cdot 10^{10} \text{ °K}$$

Toate razele α ale unui element avînd aceeaşi energie posedă acelaşi parcurs într-un anumit mediu, deşi se observă mici fluctuaţii.

H. Geiger (1910) a stabilit următoarea relaţie între viteză v şi parcurs P:

$$v^3 = aP \tag{13}$$

unde constanta $a = 1 \cdot 10^{27}$.

Un an mai tîrziu, H. Geiger, J. M. Nuttall au stabilit o relaţie între constanta radioactivă şi parcursul unei familii radioactive :

$$\lg \lambda = a + b \lg P \tag{14}$$

unde constanta a este diferită pentru cele trei serii radioactive, iar constanta b este practic aceeaşi pentru toate seriile.

Ţinînd seama de relaţia între parcursul P exprimat în centimetri şi energia E_{cin} exprimată în MeV:

$$P = KE_{cin}^{3/2} \tag{15}$$

unde constanta $K = 0{,}323$, relaţia (14) devine:

$$\lg \lambda = A + B \lg E_{cin} \tag{16}$$

A şi B fiind două constante.

Relaţia arată că probabilitatea emisiei radioactive α, adică constanta de dezintegrare λ variază exponenţial cu energia cinetică E_{cin} a particulei α. Mecanica ondulatorie a putut explica această relaţie.

În anul 1916 E. Rutherford şi A. Wood au decelat în emisia ThC şi ThC′ particule α cu un parcurs neobişnuit de lung, fapt observat apoi şi la RaC şi RaC′. S. Rosenblum (1929) a arătat că razele α au o structură fină. G. Gamow şi alţii (1928) au explicat emisia α şi structura fină a acesteia în corelaţie cu razele γ asociate. Spectre de raze α mai complexe se observă mai ales la elementele transuranice. Astfel, americiul emite cinci grupe de raze α cu energii variind între 5,379 MeV (fig. 71) şi 5,221 MeV. Admiţînd că procesul de dezintegrare este suficient de rapid pentru ca particula α să poată cîştiga excesul de energie a nucleului excitat înainte ca el să aibă timp să o emită ca foton, se poate explica parcursul diferit al razelor α. Cele cinci raze α (notate α_0, α_1 etc.) reflectă cinci stări energetice ale nucleului. Existenţa nivelelor în nucleu este în acord cu faptul că razele γ emise paralel, corespund tocmai diferenţelor de energie dintre nivelele nucleului.

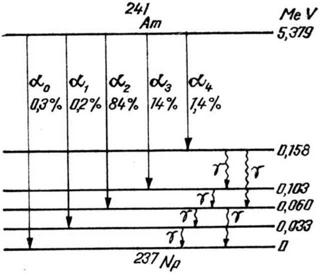


Fig. 71

Radiaţiile β. Se constată că elementele cu exces de neutroni emit electroni negativi şi cele cărora le lipsesc neutroni sînt emiţători β^+ (pozitroni). Energia acestora variază de la valori mici pînă la circa 16 MeV. Viteza lor, comparabilă cu a luminii, face ca mişcării acestor particule să li se aplice relaţii relativiste. Trecerea lor prin materie se face uşor. O particulă β de 0,5 MeV are un parcurs în aer de circa 1 m. Parcursul unor particule β este de cîţiva centimetri în aluminiu. Din cauza variaţiei direcţiei particulelor β în timpul deplasării lor, parcursul lor nu are semni-

ficaţie clară. B. W. S a r g e n t a obţinut o relaţie între constanta radioactivă λ a elementelor şi energia maximă a razelor :

$$\lg \lambda = a_1 + b_1 \lg E_{max} \tag{17}$$

unde a_1 şi b_1 sînt constante.

La trecerea radiaţiilor β prin materie au loc fenomene de *difuziune elastică, ionizare şi frînare prin radiaţie.*

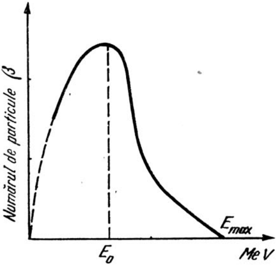


Fig. 72

Difuziunea elastică este provocată de electronii exteriori ai atomilor, cum şi de nuclee. Ionizarea produsă de electroni este slabă. O particulă β cu energia de 3 MeV, a cărei viteză este de circa 0,99 *c*, *c* fiind viteza luminii, produce numai patru perechi de ioni pe mm şi are un parcurs, prin aer, de 13 mm. Fluctuaţiile parcursului razelor β sînt mari. Electronul poate să piardă, într-o singură ciocnire, o cantitate considerabilă din energia sa.

Frînarea electronilor în cîmpul electric al nucleului duce la emiterea unei radiaţii Roentgen de frînare.

Razele β formează un spectru continuu. Emisia β este însoţită de emisie γ. Spectrul β continuu (fig. 72) este în contradicţie aparentă cu principiul conservării energiei. Deoarece electronul are spin 1/2, trebuie ca spinul nucleului nou să difere de al celui care se dezintegrează printr-un număr de 1/2. Experienţa arată că el nu variază sau variază cu un număr întreg. Pentru a depăşi aceste dificultăţi, W. P a u l i a emis ipoteza *neutrinoului* care a fost fundamentată teoretic de E. F e r m i (1934). Deci ecuaţia acestei dezintegrări trebuie să fie :

$${}^1_0n = {}^1_1\mathrm{H} + {}_{-1}^{\;0}e + {}^0_0\nu \tag{18}$$

Admiţînd că neutrinoul ${}^0_0\nu$ ia de fiecare dată diferenţa de energie dintre E_{max} cu care se eliberează electronii, se poate explica spectrul continuu şi dispar celelalte dificultăţi. F. R e i n e s şi C. C o w n (1956) au observat existenţa neutrinoului într-un proces invers dezintegrării β^-, adică o captură a neutrinoului conform reacţiei :

$${}^1_1\mathrm{H} + {}^0_0\nu = {}^1_0n + {}^0_1e \tag{19}$$

Radiaţiile γ. La dezintegrările α şi β rămîne un atom excitat care poate reveni la starea fundamentală prin emisia unei radiaţii γ. Uneori energia disponibilă a unui nucleu existent se utilizează pentru expulzarea unui electron din învelişul de electroni (conversie internă).

În alte cazuri, nucleul excitat captează un electron din stratul K (captură K). Locul vacant este luat de alţi electroni din învelişul electronic al atomului. Se emite cu această ocazie un spectru de raze X.

Razele γ sînt de natură electromagnetică şi posedă o frecvenţă foarte mare, deci o lungime de undă mică, măsurată în unităţi X : 1 U X = $= 10^{-3}$ Å $= 10^{-11}$ cm. Timpul în care are loc emisia unei cuante γ este foarte scurt (circa 10^{-15} s).

La trecerea radiaţiilor γ prin materie se petrec următoarele fenomene: *absorbţie fotoelectrică* şi *difuziune* pentru energii mici şi *formarea de perechi* la energii mari ale cuantei γ. Atunci cînd radiaţiile γ sînt dure şi întîlnesc un strat de materie formată din atomi uşori se produce pierderea energiei prin difuziune, iar cînd razele γ sînt moi şi atomii pe care îi întîlnesc sînt grei, se produce efect fotoelectric. Pe lîngă difuziune, fără schimbarea lungimii de undă, se observă şi difuziunea Compton, în care lungimea de undă creşte şi se formează şi un electron de recul care preia diferenţa de energie. Aici este vorba de o ciocnire a cuantei $h\nu$ cu un electron slab legat în învelişul electronic al atomului, căruia cuanta îi cedează o parte din energia sa. În acest efect fotoelectric, electronii (P. Auger) din straturile K, L, M sînt expulzaţi şi substanţa emite o radiaţie Roentgen. Cînd creşte energia fotonilor γ ($>$1,02 MeV) fotonii sînt complet absorbiţi în cîmpul coulombian al nucleului, în urma cărui fapt se naşte o pereche de particule şi anume un electron şi un pozitron, conform relaţiei :

$$h\nu = {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \tag{20}$$

Originea spectrului de linii al radiaţiilor γ este de două feluri. Liniile cu frecvenţă joasă se produc în urma extragerii unui electron de către razele α şi β de dezintegrare şi β secundare din nivelele K, L, M etc. Ele servesc la determinarea valorilor acestor nivele sau la determinarea lui Z. Radiaţiile γ cu energii mai mari decît energia nivelelor K, sînt emisii nucleare. Acestea au un caracter discret.

Efectul Mössbauer (1951) se referă la o absorbţie de rezonanţă a razelor γ de către anumite nuclee. Deci nucleele produc o fluorescenţă de rezonanţă. Absorbţia şi fluorescenţa de rezonanţă a nucleelor este perturbată de reculul nucleelor. Reculul modifică diferit energia fotonului în ambele procese. Emisia fotonului γ este însoţită de un recul de sens contrar al nucleului emiţător, pe cînd la absorbţie, nucleul ciocnit de foton capătă un recul de acelaşi sens cu mişcarea acestuia. Pentru a evita acest fenomen se deplasează absorbantul faţă de sursa de raze γ spre a modifica prin efect Doppler energia cuantelor γ ca aceasta să coincidă cu energia de excitaţie a nucleului absorbant. La temperatură joasă, fluorescenţa de rezonanţă nucleară se produce cu multă claritate. În acest caz, nucleul din cauza legăturilor care îl reţin în reţeaua cristalină preia în

bloc efectul de recul al fotonului. Masa reţelei fiind practic infinită în comparaţie cu a fotonului, efectul de recul este nul şi fenomenul absorbţiei de rezonanţă se produce nestînjenit. Acest efect este de mare interes în elucidarea unor probleme de chimie.

U n i t ă ţ i d e r a d i o a c t i v i t a t e. Pentru caracterizarea activităţii radioactive s-a introdus unitatea de radioactivitate „Curie-ul". Curie-ul este activitatea unei substanţe care suferă un număr de $3700 \cdot 10^{10}$ dezintegrări pe secundă. Se mai foloseşte milicurie-ul (1 mc $= 10^{-3}$ c) şi microcurie-ul (1 μc$= 10^{-6}$ c). Se foloseşte şi rutherford-ul (rd) : 1 rd = $= 1{,}00 \cdot 10^6$ dez/s :

$$1 \text{ rd} = \frac{1}{37} \text{mc} = 27 \ \mu\text{c Ra, Rn, Po etc.}$$

În chimie se folosesc surse de **0,1—10 rd.**

Familii de radioelemente. Radioelementele naturale se grupează în trei familii sau serii. Acestea încep cu ^{238}U, ^{235}U şi ^{232}Th. Prin emisii α şi β succesive ele se transformă în izotopii stabili ai plumbului cu masa 206, 207 şi 208. În cadrul unei familii se aplică legile de deplasare. Deoarece o transformare β^- nu modifică masa, iar o transformare α o schimbă cu 4 unităţi, elementele unei familii radioactive vor avea mase diferite între ele prin 4 unităţi. Ar putea, deci, exista patru familii de radioelemente ale căror mase ar putea fi date de formulele $A = 4\,n$; $A = 4\,n + 1$; $A = 4\,n + 2$; $A = 4\,n + 3$. Radioelementele naturale sînt grupate în : familia uraniului $^{238}_{92}$U $(4\,n + 2)$, a toriului $^{232}_{90}$Th $(4\,n)$ şi a actiniului $^{235}_{92}$U $(4\,n + 3)$. Căutarea în natură a seriei $4\,n + 1$ nu a dat rezultate. Această serie se numeşte *seria neptunului*, descoperit, în urme, în pechblenda de Congo în care însoţeşte uraniul în raportul :

$$\frac{^{237}_{93}\text{Np}}{^{238}_{92}\text{U}} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$$

Seria radioactivă a uraniului (fig. 73) ia naştere din $^{238}_{92}$U numit şi UI cu timpul de înjumătăţire $4{,}5 \cdot 10^9$ ani. Ca elemente mai importante din această serie se amintesc radiul, radonul, astatinul, poloniul şi radiul G. Perioada de înjumătăţire a $^{234}_{92}$U numit şi UII, este de $2{,}69 \cdot 10^5$ ani. Se constată că elementele UI şi UII cu numere de masă diferite posedă acelaşi număr de ordine şi deci acelaşi loc în sistemul periodic. Pentru acest motiv se numesc *izotopi*. Elementele UX2 şi UZ cu mase şi numere atomice identice şi proprietăţi radioactive diferite se numesc *izomeri nucleari* (O. H a h n — 1921, N. P a t h e r şi E. B r e t s c h e r — 1938). Izomeria nucleară se explică prin existenţa unei stări excitate a nucleului (metastabile). Din UII, prin două transmutaţii α, se obţine

radiul $^{226}_{88}Ra$. Radiul, deşi are un timp de înjumătăţire (1590 ani) mult mai mic decît alte elemente anterioare, totuşi este suficient pentru a-l conserva şi folosi practic fără pierderi. Astăzi se cunosc 13 izotopi ai radiului cu timpi de înjumătăţire mult mai mici. Din radiu, printr-o transmutaţie α apare radonul. Radonul sau emanaţia de radiu este un gaz inert (W. Ramsay). În anul 1943, B. Kalinik şi T. Berbert au descoperit o bifurcaţie a RaA, în care se naşte un izotop al astatinului cu $Z = 85$

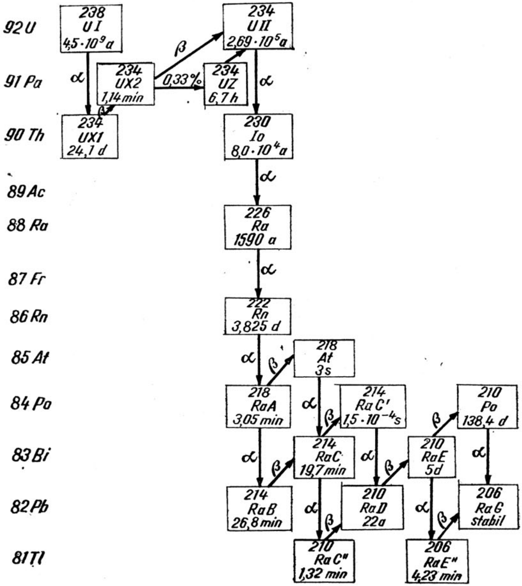


Fig. 73

descoperit de E. Segré (1940). Elementele următoare după radiu au timpul de înjumătăţire mic afară de ultimul, RaG, care este izotopul 206 al plumbului. Într-o bifurcaţie apare poloniul. Acesta nu are izotopi stabili. Se cunosc alţi 19 izotopi ai poloniului.

Seria actiniului (fig. 74) a primit acest nume după elementul descoperit de A. D e b i è r n e (1899) în reziduurile de la prelucrarea pechblendei. Faptul că are o viaţă scurtă (21,7 ani) şi că se găseşte în pechblendă în cantitate constantă (1/300) faţă de radiu a dus la presupunerea că actiniul nu este capul acestei familii. Actiniul, omolog al lantanului, are 10 izotopi. O. H a h n şi L. M e i t n e r (1917) au descoperit, în reziduurile de pechblendă, protactiniul care, conform legilor deplasării fiind un emiţător α, are $Z = 91$ şi masa 231. Primul izotop al protactinului a fost descoperit de K. F a j a n s şi O. G ő h r i n g (1913). Ulterior, s-a stabilit că primul element al seriei actiniului este izotopul $^{235}_{92}U$ numit

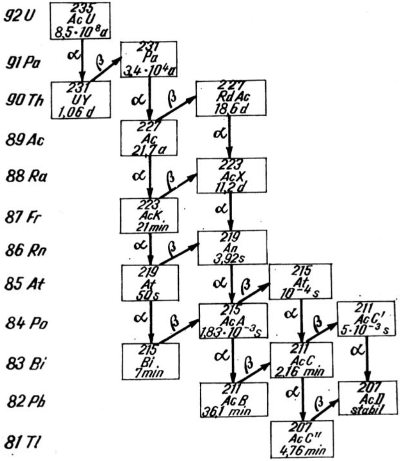


Fig. 74

şi actino-uraniu, care printr-o dezintegrare α trece în UY şi apoi acesta, prin dezintegrare β în protactiniu. M a r g u e r i t t e P e e y (1939) a arătat că o cantitate infimă de actiniu se transformă prin radiaţii α în elementul cu $Z = 87$ care a fost numit franciu. Apare şi emanaţia de actiniu, actinonul $^{219}_{86}An$, cu un timp de înjumătăţire de 3,92 s. Produsul final al seriei actiniului, AcD, este izotopul stabil al plumbului cu masa 207.

Seria toriului (fig. 75) începe chiar cu toriul $^{232}_{90}Th$, care are un timp de înjumătățire de 1,39 · 10^{10} ani, cea mai lungă perioadă de înjumătățire și deci cea mai slabă activitate. Apare și aici un gaz inert, un izotop al radonului, numit emanația de toriu sau toronul $^{220}_{86}Th$. Seria se încheie cu un izotop al plumbului $^{208}_{82}ThD$, stabil.

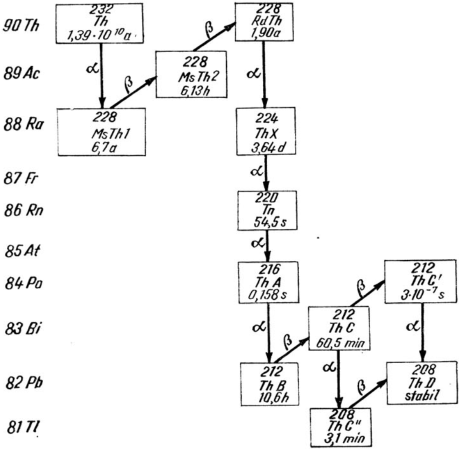


Fig. 75

Existența unei familii $4n + 1$ a fost stabilită în anul 1935 de I r è n e J o l i o t C u r i e. Date mai exacte au fost publicate în anul 1947 de G. S e a b o r g. Prima dată s-a considerat $^{233}_{92}U$ capul acestei serii; astăzi însă se consideră neptuniul $^{237}_{93}Np$ drept cap al acestei serii fiind elementul cu cea mai lungă viață de unde și numele seriei (fig. 76). Neptuniul se obține conform reacției:

$$\underset{11\ \text{ani}}{^{241}_{94}Pu} \xrightarrow{\beta} \underset{475\ \text{ani}}{^{241}_{95}Am} \xrightarrow{\alpha} \underset{2,2\cdot 10^{6}\ \text{ani}}{^{237}_{93}Np} \qquad (21)$$

Elementele cele mai puțin active din serie sînt $^{237}_{93}Np$, $^{233}_{92}U$, $^{229}_{90}Th$ și izotopul stabil al bismutului $^{209}_{83}Bi$, cu care se încheie seria. În această familie apar izotopi ai franciului, astatinului și poloniului.

Bifurcaţia seriilor radioactive. În seriile radioactive se observă două tipuri de bifurcaţii : unele simple şi altele duble sau paralele. În bifurcaţiile AcA şi RaA apare astatinul, apoi în bifurcaţia RaE apare poloniul.

Atît astatinul cît şi franciul apar în bifurcaţia paralelă care începe ε Ac şi se termină la AcA. Astatinul şi franciul apar în seriile radioactive şi se pot obţine artificial.

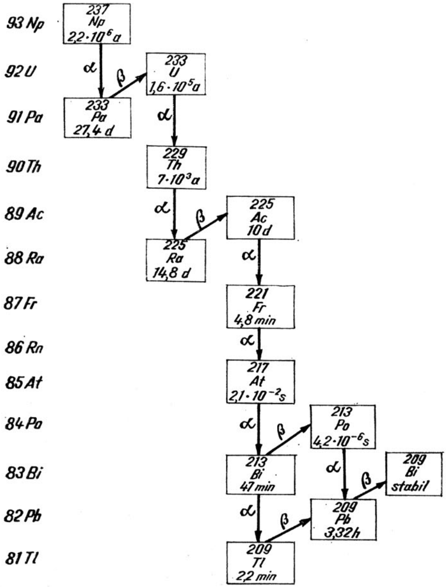


Fig. 76

Înlănţuiri laterale. Trebuie să se remarce că elementele radioactive, date în familiile de mai sus, se pot înlănţui lateral. În familie $4n$, ThC′ şi ThC se leagă lateral prin următoarele lanţuri :

$$\underset{9,3\ \text{min}}{{}^{228}_{92}\text{U}} \xrightarrow{\alpha} \underset{1\ \text{s}}{{}^{224}_{90}\text{Th}} \xrightarrow{\alpha} \underset{3\cdot 10^{-2}\ \text{s}}{{}^{220}_{88}\text{Ra}} \xrightarrow{\alpha} \underset{\text{circa}\ 10^{-4}\ \text{s}}{{}^{216}_{86}\text{Rn}} \xrightarrow{\alpha} {}^{212}_{84}\text{Po}\ (\text{ThC}') \qquad (22)$$

$$\underset{22\ h}{{}^{228}_{91}Pa} \xrightarrow{\alpha} \underset{2,9\ h}{{}^{224}_{89}Ac} \xrightarrow{\alpha} \underset{27,5\ s}{{}^{220}_{87}Fr} \xrightarrow{\alpha} \underset{cca\ 3\cdot 10^{-4}\ s}{{}^{216}_{85}At} \xrightarrow{\alpha} {}^{212}_{83}Bi\ (thC) \qquad (23)$$

Viaţa foarte scurtă a acestor serii laterale le face greu de pus în evidenţă.

Separarea şi identificarea chimică a elementelor radioactive. E. Rutherford şi F. Soddy (1903) au elaborat teoria dezintegrărilor radioactive, explicînd producerea de radiaţii de către elementele radioactive, prin aceea că ele îşi schimbă natura în procesul emisiei de radiaţii. Separarea lor s-a bazat pe procedee chimice.

Metoda antrenării sau coprecipitării. După lucrările lui F. Paneth (1915), K. Fajans, V. Hlopin şi O. Hahn (1936) se pot da două reguli privind procesul de antrenare:

Un microcompus (element radioactiv în cantităţi mici) este antrenat de un solid care cristalizează sau precipită, dacă el poate contribui la dezvoltarea normală a reţelei, adică dacă se formează cristale izomorfe cu cele ale microcompusului. Astfel la sincristalizarea Ra $(NO_3)_2$ (microcompusul) şi Sr $(NO_3)_2$, 60% din acesta din urmă la 30°C antrenează 76% din radiu. Pentru alte temperaturi antrenarea este mai slabă.

Microcompusul este adsorbit pe solid sau este coprecipitat dacă formează un compus insolubil cu ionul de semn opus macrocompusului (F. Paneth, K. Fajans). O suprafaţă mare a solidului şi o sarcină electrică opusă microcompusului (O. Hahn) favorizează adsorbţia şi coprecipitarea.

Ionii ThB^{2+} sînt antrenaţi de Hg_2I_2 dată fiind insolubilitatea PbI_2 (plumbul apare din ThB) şi nu sînt antrenaţi de Hg_2Cl_2, deoarece $PbCl_2$ este solubilă. Compuşii Po (IV) sînt antrenaţi de Fe $(OH)_3$ în soluţie puţin acidă, unde ei hidrolizează şi formează săruri bazice sau un hidroxid insolubil analog cu $Fe(OH)_3$.

Antrenarea radiului pe $CaSO_4$ (tabelul 47) creşte cu excesul de acid sulfuric, fiindcă acesta măreşte sarcina de ioni SO_4^{2-} adsorbiţi pe sulfatul solid, în timp ce un exces de sarcină pozitivă datorită Ca^{2+} micşorează adsorbţia. Precipitarea prin antrenare a microcompusului are loc în acele condiţii în care ar precipita şi singur dacă ar fi conţinut în soluţie în cantităţi ponderabile.

Antrenarea se poate controla după radioactivitatea soluţiei şi a precipitatului. Adsorbţia depinde de insolubilitate, de valenţa microcomponentului, de dimensiunile şi de polarizabilităţile ionilor, de tratamentul termic, de structura suprafeţei adsorbante.

Tabelul 47. **Antrenarea Ra^{2+} prin adsorbţie**

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ precipitat %	Ra^{2+} antrenat %	Exces de
70	31,1	H_2SO_4 10%
85	65,0	H_2SO_4 100%
95	92,0	H_2SO_4 200%
70	5,2	$CaCl_4$ 10%
40	2,0	$CaCl_2$ 50%

F. Paneth (1912) a observat formarea radiocoloizilor atunci cînd se găsesc în cantitate mică. În afară de metodele de separare a coloizilor este suficientă uneori o filtrare pentru a putea trage concluzia asupra existenței coloidului care nu traversează filtrul. Ultrafiltrarea și centrifugarea sînt foarte eficiente. C. Chamiè a aplicat metoda autoradiografică la coloizi. Metoda autoradiografică constă în a ține obiectul radioactiv în contact cu o placă ce conține o emulsie nucleară. Înnegrirea plăcii localizează punctele de emisiune și intensitatea emisiei. Oxiclorura de poloniu coloidală formează în apă neutră stele de particule α distribuite omogen, ceea ce relevă existența particulelor coloidale.

Pentru separarea radioelementelor s-a mai utilizat extracția cu dizolvanți. Astfel, la un pH 0,5 în HCl, RaE se extrage în proporție de 98% într-o soluție cloroformică de ditizonă.

Metoda cromatografică a adus un aport deosebit, mai ales prin folosirea rășinilor sintetice. A mai fost folosită metoda condensării și vaporizării în straturi moleculare.

În cadrul familiilor radioactive se pot separa elementele care urmează după gazele radioactive naturale (radonul și toronul) de celelalte care le preced. Din preparatele radioactive respective gazul se prinde în apă. Radiațiile descompun apa în hidrogen și oxigen, care antrenează radonul sau toronul. Cu o pompă se trece într-o pipetă, unde amestecul de hidrogen și oxigen se arde cu o scînteie electrică. Gazul rămas se spală cu hidroxid de potasiu spre a îndepărta dioxidul de carbon. Acest ultim gaz (radon și toron) este amestecat cu heliu ce provine din particulele α.

Într-un tub cu doi electrozi în care se introduce radon sau toron ia naștere un depozit solid, invizibil, pe pereții tubului sau pe un fir electric încărcat negativ, ce constă din elementele noi — radiu A, B, C, D, E, F, G — în cantități imponderabile. În tub se formează heliu din particulele α. Încălzind firul respectiv, RaB se volatilizează pe cînd RaC rămîne. Din depozitul respectiv RaD se elimină în urma expulzării particulelor α, chiar în timpul formării sale din RaC. Legea conservării momentului cere ca atomul cu masă de circa 216 care a eliminat o particulă α să cîștige o viteză de $4/216 \approx 1/54$ din cea a particulei α, deci de circa $3{,}5 \cdot 10^7$ cm/s. Această viteză corespunde unei energii cinetice suficiente ca RaD să părăsească firul și să fie colectat pe un alt fir negativ.

Radioelemente ușoare. În anul 1907 N. R. Campbell și A. Wood au descoperit dezintegrarea β a potasiului și rubidiului. W. R. Smythe și A. Hemmendinger (1937) au arătat că este vorba de dezintegrarea:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\beta^-} {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} \tag{24}$$

Izotopul $^{40}_{19}$K se găsește în cantitate de 0,012% în potasiu și are un timp de înjumătățire de $1{,}47 \cdot 10^9$ ani. Radiația β^- este însoțită de o radiație γ cu energia de 2 MeV. Se pare că este vorba de o radiație interzisă de

diagrama lui B. W. Sargent. Relaţia Sargent (17) arată că între lg λ şi lg E_{max} există o relaţie liniară. Punctele respective ale radioelementelor naturale se înşiră pe două drepte. Una dintre drepte corespunde diferenţei de spin nuclear $\Delta i = 0$ între nucleul dezintegrat şi cel rezultat (dezintegrări analoge cu „tranziţiile permise" din învelişul de electroni) şi alta lui $\Delta i = 1$ („tranziţii interzise"). În cazul radiaţiei β^- de mai sus Δi este şi mai mare.

Rubidiul $^{87}_{37}Rb$ se dezintegrează prin emisie de particule β^- cu energia de 0,13 MeV (W. Mühlhoff — 1930) şi trece în $^{87}_{38}Sr$. Şi în acest caz este vorba de o tranziţie interzisă în diagrama lui Sargent ($\tau_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ ani). Luteţiul emite o radiaţie datorită izotopului cu număr de masă 176 (M. Heyden, W. Wefelmeier — 1938) cînd are loc dezintegrarea :

$$^{176}_{71}Lu \xrightarrow{C_6} {}^{176}_{72}Hf \tag{25}$$

Este vorba tot de o radiaţie interzisă şi viaţa medie a luteţiului este $2,7 \cdot 10^{10}$ ani, iar limita spectrului β^- este 0,21 MeV.

Samariul prezintă o activitate α datorită izotopului cu număr de masă 148 (G. von Hevesy şi R. Hosemann — 1933). Radiaţiile de emisie au un parcurs de 1,3 cm în aer, o energie de 2,07 MeV şi un timp de înjumătăţire de $1,25 \cdot 10^{11}$ ani.

S-a mai găsit radioactivitate naturală şi la cîte un izotop al indiului, lantanului, neodimului şi reniului (tabelul 48). Se vede că numai samariul

Tabelul 48. **Caracteristicile radioactive ale unor elemente**

Elementul	K	Rb	In	La	Nd	Sm	Lu	Re
Z	19	37	49	57	60	62	71	75
A	40	87	115	138	150	147	176	187
%	0,012	28,8	95,7	0,09	5,6	14,6	2,5	63,9
$\tau_{1/2}$ ani	$1,47.10^9$	$14,3 .10^{10}$	6.10^{14}	2.10^{11}	5.10^{10}	$1,28.10^{11}$	$2,2.10^{10}$	4.10^{12}
Activitate	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	α	β^-	β^-
Element rezultat	Ca	Sr	Sn	Ce	Pm	Eu	Hf	Os

este emiţător α pe cînd ceilalţi sînt emiţători β^-. Astăzi se cunosc multe radioelemente artificiale (preparate). Sînt probabile activităţile următoarelor elemente :

$$^{123}_{51}Sb\ (\beta^-,\ \tau_{1/2} \approx 10^4 \text{ ani});\ ^{144}_{60}Nd\ (\alpha,\ \tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ ani});$$

$$^{180}_{73}Ta\ (\beta^-,\ \tau ?);\ ^{204}_{82}Pb\ (\alpha,\ \tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{16} \text{ ani});\ ^{209}_{83}Bi\ (\alpha,\ \tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{17} \text{ ani}).$$

În natură se formează sub acţiunea razelor cosmice doi nuclizi uşori ^3H sau T (tritiul) şi radiocarbonul $^{14}_{6}C$. Componenta neutronică a razelor cosmice reacţionează cu azotul astfel (A. Gross, W. Johnston, R. Wolfgang, N. Libby — 1953):

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H - 4{,}5\ MeV \tag{26}$$

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = 3\ ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H - 11{,}5\ MeV \tag{27}$$

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H + 0{,}62\ MeV \tag{28}$$

Tritiul are perioada $\tau_{1/2} = 12{,}4$ ani şi $E_\beta = 18{,}9$ KeV. Carbonul $^{14}_{6}C$ are perioada $\tau_{1/2} = 5\,568$ ani şi energia maximă a spectrului β egală cu 15,5 KeV.

Determinarea vîrstei mineralelor. Determinarea vîrstei mineralelor se bazează pe dozarea unui element care se presupune că se formează din altele. În roci compacte (granit etc.) uraniul şi toriul emit particule α ce se transformă în heliu, care rămîne inclus în rocă. Din timpul de înjumătăţire al uraniului şi al toriului se deduce că aceste radioelemente naturale, în echilibru cu derivaţii lor, produc anual $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm³ He pe un gram de uraniu şi $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm³ He pe un gram de toriu. Dacă 1 g de mineral care conţine n grame de uraniu degajă $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm³ He, vîrsta acelui mineral va fi $\frac{1{,}2}{n} \cdot 10^7$ ani. Pentru mineralele de toriu, raţionamentul este analog. Valorile sînt aproximative fiindcă heliul se poate pierde.

O metodă analogă, mai exactă, se foloseşte cunoscînd timpul de înjumătăţire şi faptul că radioelementele naturale în echilibru cu derivaţii lor produc anual următoarele cantităţi de plumb: $1{,}4 \cdot 10^{-10}$g Pb pe un gram de uraniu şi $3{,}6 \cdot 10^{-11}$g Pb pe un gram de toriu. Vîrsta mineralelor radioactive se apreciază între 500 şi 1500 milioane ani. W. Libby (1946) a admis că radiocarbonul se formează ca mai sus şi că în timpul metabolismului apare un echilibru între $^{14}_{6}C$ şi $^{12}_{6}C$ în plante şi animale. Cînd metabolismul încetează, activitatea izotopului ^{14}C scade conform relaţiei: $n = n_0 e^{-\lambda t}$. Deci măsurînd activitatea unei probe dintr-o fiinţă moartă şi comparînd-o cu cea a vieţuitoarelor actuale, se poate afla vîrsta celei moarte folosind formula de mai sus.

IZOTOPI

În anul 1815 N. Prout a emis ideea că elementele se formează prin condensarea hidrogenului. După el ar fi trebuit ca masele atomice ale elementelor să fie multiplii ai masei atomice relative a hidrogenului, deci numere întregi. Cînd s-a cunoscut masa atomică a clorului 35,45 şi a plumbului 207,22, ipoteza lui Prout a fost complet părăsită. Rutherford

şi Soddy au considerat primele elemente radioactive ca elemente cu un loc în sistemul periodic. Radiotoriul (W. Ramsey şi O. Hahn), ioniul (B. Boltwood), uraniul X aveau aceleaşi proprietăţi ca şi toriul şi tentativele de separare au eşuat. H. Herschfinkel, G. von Hevesy şi F. Paneth au încercat fără succes să separe RaD de Pb. Nu mai existau nici căsuţe în sistemul periodic pentru aceste elemente. În această situaţie, Soddy (1912) a emis ideia neomogenităţii elementelor şi a introdus denumirea de izotop (*izos* = acelaşi, *topos* = loc în limba greacă) pentru elementele cu acelaşi număr de ordine, mase diferite şi proprietăţi chimice identice.

Determinări de mase atomice ale plumbului (P. Richards, K. Fajans, G. Hönigschmid — 1913—1914) au permis extinderea noţiunii de izotopie şi la elemente stabile. În anul 1912, J. J. Thomson a separat izotopii neonului într-un cîmp electric şi magnetic intens. Aston, construind spectrograful de mase, a arătat că cele mai multe elemente sînt alcătuite din amestecuri de izotopi şi a reînviat într-o formă nouă ipoteza lui W. Prout (1815).

Descoperirea deuteriului prin spectroscopie de masă (H. Urey — 1932) a deschis o eră nouă.

Cele trei serii radioactive se sfîrşesc cu RaG, ThD şi AcD. ${}^{306}_{82}$RaG ia naştere din ${}^{238}_{92}$UI (pierzînd $8\alpha + 6\beta^-$), ${}^{208}_{82}$ThD se formează din ${}^{232}_{90}$Th (pierzînd $6\alpha + 4\beta^-$), ${}^{207}_{82}$AcD rezultă din ${}^{235}_{92}$U (pierzînd $7\alpha + 6\beta^-$). Elementul cu numărul de ordine 82 este plumbul. Rezultă că există trei specii de plumb cu numere de masă 206, 207 şi 208. Plumbul natural (nu cel provenit din dezintegrări radioactive) are masa atomică constantă 207,2. Masele atomice ale plumbului provenit din mineralele radioactive au valori diferite. Plumbul din pechblenda africană (bogată în uraniu) are masa atomică 206,046, apropiată de 206. Plumbul din toritul de Norvegia are masa atomică 207,90, aproape de 208 şi plumbul din carnotitul de Colorado are masa atomică 206,59, aproape de 207. Plumbul obişnuit are masa atomică constantă, fiindcă cei trei izotopi s-au amestecat intim la formarea scoarţei, cînd materia era lichidă şi gazoasă. Cu spectrograful de masă s-a stabilit că amestecul de izotopi din minereurile de ${}^{235}_{92}$U şi ${}^{238}_{92}$U conţine ${}^{206}_{82}$Pb şi ${}^{207}_{82}$Pb în proporţia calculată, considerînd că aceste specii de plumb provin de la cele două specii de uraniu. F. Aston a stabilit că plumbul obişnuit conţine cei trei izotopi de plumb, şi ${}^{207}_{82}$Pb în anumite proporţii. Deci, noţiunea de izotop este destul de generală.

Există izotopi stabili (de exemplu cei trei amintiţi ai plumbului) şi alţii radioactivi (de exemplu alţii trei ai plumbului, RaB, AcB, ThB, RaD). Deci, elementele chimice pot fi formate din unu sau mai mulţ izotopi. Izotopii au acelaşi număr de ordine Z, acelaşi număr de electroni, mase atomice diferite, proprietăţi chimice identice şi proprietăţi fizice aproape identice. Masa elementelor trebuie definită ca o sumă ponderală (în care se ţine seama de proporţia izotopilor în elementul natural) a masei izotopilor. Masa atomică este normal să fie un număr fracţionar. De exem-

plu, pentru masa atomică a clorului, calculul masei atomice (35,453) din numere de masă (35 şi 37) este aproximativ :

$$A = 35\,\frac{75{,}4}{100} + 37\,\frac{24{,}6}{100} = 35{,}453 \quad (29)$$

Amestecul de izotopi variază cînd aceştia se nasc în procese radioactive sau cînd are loc o îmbogăţire naturală (fenomen rar). Apa gheţarilor este mai bogată în hidrogen greu, întrucît apa obişnuită se volatilizează mai uşor.

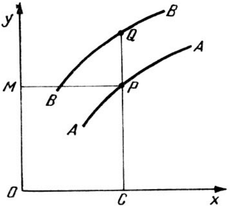


Fig. 77

Faptul că masele atomice sînt constante este extrem de important pentru chimie. Astăzi apare o nesiguranţă în privinţa constanţei riguroase a amestecului de izotopi pentru hidrogen, bor, carbon, azot şi oxigen.

Separarea izotopilor. Generalizarea rezultatelor descoperirii izotopilor plumbului a început prin lucrările lui J. J. Thomson (1912). Acesta a analizat radiaţiile pozitive produse într-un tub de descărcare la presiune joasă (0,01 mm Hg) care conţine neon şi dioxid de carbon. Se deviază aceste radiaţii în cîmpuri electrice şi magnetice. Se admite că o particulă încărcată traversează perpendicular planul fig. 77 prin punctul O, într-un cîmp electric de intensitate E, particula va fi deviată pe direcţia OX şi va lovi ecranul sau placa fotografică în C. Distanţa x de la O la C este :

$$x = K_1\,\frac{eE}{mv^2} \quad (30)$$

unde m şi v sînt masa şi viteza razelor canal, iar K_1 depinde de dimensiunile aparatului.

Un cîmp magnetic de intensitate H va devia particula spre o direcţie perpendiculară şi va lovi placa în M. Distanţa y este dată de relaţia :

$$y = K_2\,\frac{He}{mv} \quad (31)$$

unde K_2 depinde de aparat. Eliminînd pe v se obţine :

$$\frac{y^2}{x} = K\,\frac{H^2e}{Em} = \text{const.} \quad (32)$$

unde K depinde de K_1 şi K_2.

Aceasta este ecuaţia unei parabole. Dacă cele două cîmpuri se aplică concomitent, particula este deviată în punctul P. Deci particulele cu aceeaşi sarcină şi masă, dar de viteze diferite supuse unor cîmpuri magnetice şi electrice perpendiculare, de intensităţi constante, dau naştere pe placa fotografică, unei parabole AA. Particule cu alte sarcini şi mase, dau naştere pe placă altei parabole BB. Pentru o distanţă fixă OC şi pentru două substanţe A şi B rezultă relaţia :

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)^2 = \frac{m_A}{m_B} \tag{33}$$

Cu un compus de referinţă (dioxid de carbon) se poate determina masa celuilalt prin metoda citată. J. J. Thomson lucrînd cu Ne şi CO a observat că neonul dă două parabole corespunzătoare la doi izotopi a căror intensitate se află în raportul 1 : 10. F. W. Aston (1913) a reuşit prin distilare fracţionată să obţină fracţiuni cu densităţi diferite. S-a tras concluzia că neonul constă din două specii de atomi cu numere de masă 22 şi 20. Masele atomice ale izotopilor sînt aproape întregi. Cu toate proprietăţile fizice şi chimice foarte apropiate ale izotopilor, totuşi s-au elaborat metode de separare mai mult sau mai puţin eficiente. Valoarea separării este definită de coeficientul de separare α, definit ca raportul dintre concentraţia relativă C' în fracţiunea îmbogăţită şi concentraţia relativă C'' în deşeu, pentru acelaşi izotop :

$$\alpha = \frac{C'}{C''} \tag{34}$$

Concentraţiile relative sînt definite de raportul :

$$C = \frac{c}{1 - c} \tag{35}$$

unde c este concentraţia curentului de alimentare.

Distilarea fracţionată. În distilarea fracţionată, factorul de separare care determină gradul de separare este dat de raportul presiunilor de vapori saturanţi ale celor două componente izotopice pure :

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \tag{36}$$

Pentru moleculele $H_2\,{}^{16}_{8}O + H_2\,{}^{18}_{8}O$, $\alpha = 1{,}1007$.

Distilarea se face într-o coloană cu reflux. Coloana conţine cîteva sute de talere. Vaporii conţin o proporţie mai mare din substanţa cu presiunea de vapori mai mare, iar lichidul se îmbogăţeşte în substanţa cu presiunea de vapori mai mică. Vaporii se condensează parţial în al doilea taler obţinîndu-se un lichid mai bogat în substanţa cu presiunea de vapori

mai mare decît lichidul din primul taler etc. Prin coloană curge de sus în jos un lichid bogat în componentul cu presiunea de vapori mai mică. La capătul de sus se extrag continuu vapori cu un raport al componentelor care depinde de eficacitatea coloanelor. J. N. Brönsted şi G. von Hevesy (1921) au distilat fracţionat o soluţie de HCl la $-50°C$ şi au obţinut fracţiuni ce difereau între ele prin 0,02 unităţi atomice de masă. Metoda s-a mai aplicat la separarea izotopilor mercurului (O. Hönigschmidt şi L. Birckenbach — 1923), zincului (A. C. G. Egerton — 1927), potasiului, neonului, hidrogenului, oxigenului etc. În majoritatea distilărilor, molecula izotopică cea mai grea se concentrează în faza lichidă.

Difuziunea prin pereţi poroşi. Viteza de difuziune a unui gaz sau a unor vapori printr-un orificiu îngust sau printr-un solid poros este invers proporţională cu rădăcina pătrată a masei lui moleculare (Th. Graham — 1829 şi R. W. Bunsen — 1857). Această lege se mai poate scrie şi ca un raport al rădăcinilor pătrate ale densităţilor sau maselor moleculare:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{37}$$

unde indicele 2 reprezintă molecula mai grea şi 1 molecula mai uşoară. La comprimarea unui gaz printr-un orificiu îngust trece mai uşor gazul cu masa moleculară cea mai mică. Legea este valabilă dacă orificiile sînt mici în raport cu drumul liber mijlociu al moleculelor. Gazele difuzează unul independent de prezenţa celuilalt. Urmează că difuziunea unui amestec din două molecule izotopice este caracterizată de un coeficient de separare iniţial:

$$\alpha = \sqrt{M_2/M_1}$$

Eficacitatea separării este cu atît mai mare cu cît $\alpha > 1$. Cînd $\alpha = 1$ difuziunea încetează. Metoda este cu atît mai eficientă cu cît elementul respectiv este mai uşor. Astfel $\alpha = \sqrt{2}$ pentru amestecul de hidrogen şi deuteriu sau $\alpha = \sqrt{1,057}$ pentru cei doi izotopi ai clorului cu numere de masă 37 şi 35.

W. C. Harkins (1921—1926) a aplicat metoda la separarea izotopilor neonului $^{20}_{10}Ne$ şi $^{22}_{10}Ne$, dintre care ultimul se găseşte în proporţie de 10%.

G. Hertz (1934) a folosit o schemă (fig. 78) cu un număr de tuburi *1* cu diafragme poroase *2* şi de pompe de difuziune cu mercur *3*.

Dispozitivul funcţionează continuu şi automat în cascadă, astfel încît fracţiunile cele mai uşoare se deplasează în contracurent faţă de cele grele.

El a separat complet amestecul $H_2 + D_2$ şi a obţinut $^{20}_{10}Ne$ practic pur, separîndu-l de $^{21}_{10}Ne$ şi $^{22}_{10}Ne$. Cu procedee perfecţionate s-a îmbogăţit metanul ($^{12}_{6}CH_4 + ^{13}_{6}CH_4$), în care $^{13}_{6}C$ se găseşte în proporţie de 1,06%, obţinîndu-se metan cu $^{13}_{6}C$ în proporţie de 16%. S-a îmbogăţit amestecul de azot natural [$^{14}_{7}N + ^{15}_{7}N$ (0,4%)] pînă la 6% în $^{15}_{7}N$, s-au îmbogăţit amestecurile de apă ($H_2\,^{16}_{8}O + H_2\,^{18}_{8}O$), de argon etc.

Cu ajutorul acestei metode s-au separat izotopii uraniului $^{235}_{92}U$ şi $^{238}_{92}U$ (1942—1945). S-a supus difuziunii $^{235}_{92}UF_6$ şi $^{283}_{92}UF_6$, cu factorul de separare $\alpha = \sqrt{M_1/M_2} = 1{,}0043$. Acesta fiind foarte mic au fost necesare circa 4000 de pompe care făceau să circule UF_6 în stare gazoasă (p.f. 56°C) prin circa 2 milioane de treceri ale unui perete cu mii de membrane ai căror pori aveau diametrul 10^{-5} mm. În acest mod se obţine produsul final $^{235}_{92}UF_6$. (Atomic Energy Raport H. Smith — 1945).

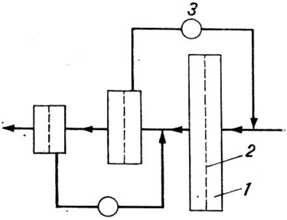


Fig. 78

Difuziunea termică sau termodifuziunea. Stabilirea unui gradient de temperatură într-un amestec gazos omogen duce la formarea unui gradient de concentraţii printr-un fenomen de difuziune (efect Soret). Gazul de lîngă peretele rece fiind mai dens şi cel de lîngă peretele cald mai puţin dens, se stabileşte din cauza gravitaţiei un curent ascendent — descendent, care separă gazele. Moleculele cele mai uşoare se concentrează în zona caldă şi cele mai grele spre cea rece. Eficacitatea metodei este slabă, deoarece difuziunii termice i se opune difuziunea obişnuită care tinde să omogenizeze gazele.

K. Clusius şi G. Dickel (1938) au luat un tub vertical foarte lung, răcit la exterior şi încălzit în interior cu un fir de platină coaxial, la 170°C. Aici, la difuziunea termică se adaugă efectul termo-sifon, în urma căruia la partea superioară se concentrează moleculele mai uşoare. Factorul de separare a fost calculat de L. Waldmann (1939):

$$\alpha = \exp K \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right) \left(\frac{\Delta T^{4/3}}{T_m^{53}} \right) \qquad (38)$$

unde ΔT este gradientul de temperatură, T_m — temperatura medie şi K o constantă ce depinde de dimensiunile tubului şi de condiţiile experimentale. Cu 5—6 tuburi de circa 30 m lungime totală, cu diametrul de 8,4 cm şi cu un fir de platină de 0,4 mm, cercetătorii de mai sus, au separat în stare practic pură izotopii clorului $^{35}_{17}ClH$ şi $^{37}_{17}ClH$, ai neonului $^{22}_{15}Ne$, ai kriptonului $^{84}_{36}Kr$, ai oxigenului $^{18}_{8}O$ şi au îmbogăţit multe alte amestecuri.

Centrifugarea. Un amestec de gaze supus acţiunii cîmpului gravitaţional suferă o fracţionare determinată de formula barometrică a lui Halley-Laplace (1686, 1786):

$$\alpha = e^{-\frac{\Delta M g \Delta h}{RT}} \qquad (39)$$

unde ΔM este diferenţa de masă şi Δh diferenţa de înălţime O relaţie analogă este valabilă pentru separarea izotopilor într-un cîmp centrifug (F. Lindemann şi F. Aston — 1919):

$$\alpha = e^{-\frac{v^2 M}{2RT}} \qquad (40)$$

unde v este viteza de deplasare liniară care creşte cu lungimea axei de rotaţie. Factorul de separare α creşte cu raza centrifugei. Moleculele mai grele se apropie de periferie, iar cele uşoare de centrul centrifugei. La periferia centrifugei unde se adună componentul mai greu, apare un curent descendent, iar la centrul centifugei, un curent ascendent. Moleculele mai grele ies prin partea inferioară şi cele uşoare prin partea superioară. Amestecul de gaz se introduce prin axul aparatului. Metoda este indicată pentru elemente grele, deoarece α depinde nu de raportul, ci de diferenţa maselor amestecului.

Separarea $^{235}_{92}U + ^{238}_{92}U$ trebuie să fie mai eficace decît a amestecului H + D. Metoda a fost aplicată pe scară industrială, la separarea parţială a amestecului $^{235}_{92}UF_6 + ^{238}_{92}UF_6$ (H. Smyth 1945).

Metode chimice. Schimburi izotopice. H. C. Urey a elaborat teoria metodei schimburilor izotopice care constă în îmbogăţirea unei faze lichide într-un izotop în detrimentul fazei gazoase, datorită abaterii de la unitate pe care o prezintă constanta de echilibru a reacţiei de schimb eterogen. Metoda se realizează cu un sistem cu reflux şi talere. Pentru izotopii azotului cu raportul natural $^{14}_{7}N/^{15}_{7}N = 262$, se foloseşte reacţia:

$$^{14}_{7}NH_4^+(aq) + ^{15}_{7}NH_3(g) \rightleftharpoons ^{15}_{7}NH_4(aq) + ^{14}_{7}NH_3(g) \qquad (41)$$

a cărui constantă la 25°C este egală cu 1,035. O soluţie de sare de amoniu coboară într-o cloană lungă, pe cînd amestecul gazos urcă. La partea inferioară se obţine o sare de amoniu care cu NaOH degajă $^{15}_{7}NH_3$. Mai multe coloane furnizează $^{15}_{7}NH_3$ pur.

Catalizatorii accelerează viteza de schimb. Metoda s-a folosit la concentrarea izotopilor hidrogenului (H_2O + HD), a oxigenului ($C^{16}_{8}O_2$ + + $H_2\,^{18}O$), a sulfului ($^{32}_{16}SO_2 + H^{34}_{16}SO_3^-$), a litiului ($^{7}_{3}Li + ^{6}_{3}Li$).

Schimburi pe răşini (cromatografie). Într-o coloană cromatografică au loc schimburi ionice, adsorbţii şi desorbţii alternative care se produc în lungul coloanei, determinate de înălţime, fineţe, umplutură, viteza de eluţie etc. Factorul de separare depinde de reacţia de schimb ionic sau de izoterma de adsorbţie.

T. Taylor și H. Urey (1938) au încercat să fracționeze izotopii litiului, potasiului și azotului prin schimb ionic pe un zeolit sintetic cu Na^+ într-o coloană de 33 m. Ionii $^6_3Li^+$ deplasează mai repede pe cei de Na^+ din faza solidă, iar ionii $^7_3Li^+$ sînt mai ușor eluați de soluția de NaCl. Izotopii potasiului au fost fracționați (T. Langvad — 1954) prin schimb într-o coloană de amberlit IRA — 400.

Metode electrochimice. Electroliza a fost folosită la separarea izotopilor hidrogenului. Se utilizează soluții de hidroxid de sodiu sau de potasiu și electrozi de nichel. Metoda se bazează pe faptul că ionul deuteriu D^+ prezintă o supratensiune mai mare decît ionul H^+. Deci prin electroliză, apa din reziduu se îmbogățește în apă grea. Din aceasta se poate prepara apoi deuteriul. Factorul de îmbogățire depinde de natura electrolitului, a catodului, de starea suprafeței acestuia, de intensitatea curentului, de temperatură etc. În cîteva stadii se ajunge la apă grea D_2O de 99%. Procedeul de separare electrolitică a fost aplicat la izotopii oxigenului, ai litiului, clorului, potasiului însă cu randamente mai mici.

Migrarea ionică. Diferiții izotopi manifestă o diferență de mobilitate. Aparatele respective se aseamănă cu cele ale lui W. Hittorf privind migrarea ionilor. Îmbogățirea crește cu parcursul ionilor, cu timpul, cu intensitatea curentului și este invers proporțională cu coeficientul de difuziune. Metoda s-a aplicat la separarea izotopilor potasiului, rubidiului, zincului, cadmiului și taliului. A. Klemm (1952) a realizat separarea în stare topită a izotopilor litiului și argintului.

Separări fotochimice. O sursă de lumină poate excita o specie de molecule dintr-un amestec de molecule izotopice. Molecula excitată se poate descompune și trece în alt compus, separînd astfel izotopul respectiv. Astfel, radiația intensă cu $\lambda = 3663{,}27$ Å coincide cu banda de absorbție a moleculei $^{35}_{17}ClO_2$ și radiația $\lambda = 3654{,}83$ Å coincide cu banda $^{37}_{17}ClO_2$. W. Kuhn (1941) a filtrat banda a doua și a iradiat ClO_2 cu prima bandă, la presiune redusă. Raportul $^{35}_{17}Cl/^{37}_{17}Cl$ în clorul liber produs de reacția:

$$2ClO_2 + h\nu = Cl_2 + 2O_2 \tag{42}$$

a trecut de la 3,41 la 3,57.

Efectul Szilard-Chalmers (1934) poate fi folosit la separări de izotopi. Prin iradierea cu anumite particule a unei molecule reactive, un atom suferă o transformare nucleară, apare un atom radioactiv care cu ocazia dezintegrării suferă un recul. Energia de recul rupe atomul respectiv din moleculă. Acest atom radioactiv se poate separa prin diferite procedee.

Autorii de mai sus au iradiat C_2H_5I cu o sursă de neutroni. S-a produs reacția:

$$^{127}_{53}I + ^1_0n \rightarrow ^{128}_{53}I^* \quad (^{128}_{53}I^* = \text{radioiod}). \tag{43}$$

Au adăugat o soluție apoasă ce conține puțin iod obișnuit și au constatat că o mare parte din radioiodul din faza dizolvantului organic

trece în cea apoasă, unde poate fi precipitat cu hidroxid de sodiu sub formă de iodură de sodiu activă.

Separarea electromagnetică. În metodele electromagnetice factorul de separare este foarte ridicat. Ele permit separarea izotopilor foarte puri şi în cantităţi care pot atinge 1 g pe zi. Se pot separa simultan toţi izotopii. Metoda se aplică atît elementelor grele cît şi celor uşoare, cu condiţia să fie elemente volatile sau compuşii lor să fie volatili. Tehnica este asemănătoare spectrografiei de masă, care se bazează pe deviaţia ionilor gazoşi într-un cîmp electric şi magnetic combinat, în funcţie de sarcina, masa şi energia lor.

Primul spectrograf mai precis a fost realizat de F. W. Aston (1919). Un fascicul ionic dintr-un tub cu descărcări, canalizat de fante *4*, traversează un cîmp electric *1* (fig. 79) şi un cîmp magnetic *2*, astfel încît toate particulele al căror raport M/ne (M — masa atomică şi ne — numărul de sarcini) este acelaşi, să se concentreze în acelaşi punct pe un ecran receptor sau pe o placă fotografică *3*. Cîmpurile sînt perpendiculare, adică, deviaţiile produse de cîmpul electric sînt compensate de cîmpul magnetic. Spectrograful constă într-un fel de „acromatizare" a dispersiei electrice printr-o dispersie magnetică în sens invers. Aparatul se etalonează cu un izotop de masă cunoscută.

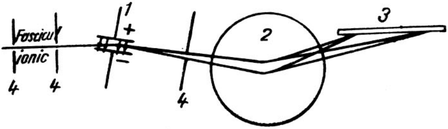


Fig. 79

Se mai foloseşte metoda coincidenţelor. Dacă M este o masă cunoscută cu un anumit punct pe placă, la o valoare E a cîmpului electric, atunci pentru masa necunoscută M' se dă o valoare E' cîmpului electric, astfel încît punctul lui M' să coincidă pe placa fotografică cu punctul lui M, cîmpul magnetic fiind perfect constant. Avînd în vedere relaţia :

$$\frac{E'}{E} = \frac{M}{M'} \tag{44}$$

se determină raportul maselor din raportul cîmpurilor E'/E dat de diferenţele de potenţial aplicate condensatorului. Aparatul poate citi diferenţe de 10^{-4} unităţi de masă.

Se cunosc spectrografe construite de: A. J. Dempster, O. A. Nier (1940), K. T. Bainbridge (1936), J. Mattauch (1936).

Spectrometrul de masă. A. J. Dempster (1935) a realizat un spectrometru de masă care permite să se determine compo-

ziția izotopică prin măsurarea unor curenți electrici. Ionii pozitivi se formează în razele canal sau prin evaporarea unui anod încălzit, acoperit cu săruri alcaline (G e l w e k e și R e i c h e n b e i n — 1906), prin evaporarea suprafeței catodului (K. T. B a i n b r i d g e — 1932), prin încăl-

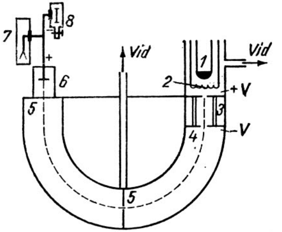


Fig. 80

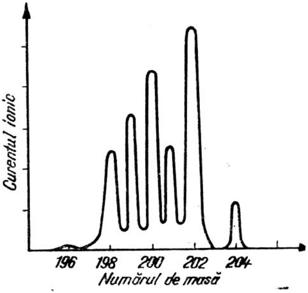


Fig. 81

zirea unui metal dintr-o capsulă și ionizarea atomilor prin ciocnire cu electronii lenți proveniți dintr-un filament încălzit (A. I. D e m p s t e r 1922), prin scîntei de înaltă frecvență între electrozii metalici (A. J. D e m p s t e r — 1936).

Metalul evaporat într-o capsulă *1* (fig. 80) și ionizat, prin ciocniri cu electronii emiși de filamentul *2*, sînt accelerați între *1* și *2* și apoi accelerați din nou între plăcile *3* și *4* ale condensatorului, cu ajutorul unei căderi de potențial V. După aceea, ionii pătrund în spectrometru printr-o fantă unde cîmpul magnetic H îi deviază după un cerc de rază $r = \frac{Mv}{He}$. Energia cinetică a ionilor fiind egală cu energia electrică se obține: $\frac{1}{2} Mv^2 = eV$ de unde:

$$r^2 = \frac{2V}{H^2} \cdot \frac{M}{e} \tag{45}$$

Făcînd să varieze potențialul V se poate modifica raza de curbură a traiectoriei *5* a ionilor, care au o sarcină specifică $\frac{e}{M}$ dată, pînă cînd aceștia cad pe un platan *6*, într-o cameră Faraday legată de un electroscop *7*. Raza r este în același timp funcție de V și M. Se poate face să

ajungă pe platanul *6* succesiv diferiţi izotopi. Măsurînd sarcina adusă de ioni la electroscop prin compensarea cu o sarcină negativă, adusă de un curent de ionizare *8* de intensitate reglabilă, se determină proporţiile diferitelor feluri de ioni. Se trasează curbe care reprezintă curentul ionic în funcţie de numărul de masă (fig. 81). Se obţin pentru abundenţa izotopilor mercurului următoarele valori: 196 (0,15%), 198 (10,12%), 199 (17,04%), 200 (23,25%), 201 (13,18%), 202 (29,54%), 204 (6,72%). Cu aceste proporţii se calculează masa atomică mijlocie 200,60 care concordă bine cu masa atomică chimică.

Cu aceste spectrometre se fac cercetări asupra energiilor de disociere, potenţialelor de ionizare, cineticii chimice, se pun în evidenţă radicalii liberi, se face analiză chimică. Obţinerea unor cantităţi ponderabile de izotopi necesită intensificarea fluxului de ioni (de milioane de ori). Dispozitivele actuale poartă nume speciale (unaplasmatronul lui M. von Ardenne, duoplasmatron etc.).

Detecţia izotopilor în spectrele optice. H. C. Urey, F. G. Brickwedde şi G. M. Murphy (1931), concentrînd 4 l de hidrogen lichid la 1 cm³ pentru a-l îmbogăţi în deuteriu au arătat că liniile spectrului Balmer conţin sateliţi (deuteriu) înspre frecvenţe ceva mai mari. Diferenţa de frecvenţă este:

$$\frac{\Delta\nu}{c} = \frac{\nu_D - \nu_H}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]\left[\frac{1}{1+\dfrac{m}{M_D}} - \frac{1}{1+\dfrac{m}{M_H}}\right] \qquad (46)$$

unde m este masa electronului, M_D a deuteriului şi M_H a hidrogenului [v. ecuaţia (38) p. 253).

S-a interpretat spectrul atomului de hidrogen în sensul că acesta conţine specii de atomi cu masă atomică mai mare (deuteriu). Aceşti sateliţi apar ca rezultat al creşterii masei nucleului, care modifică într-un mod neînsemnat starea electronilor, mişcarea lor pe orbită şi energia lor, astfel încît în spectru această acţiune a nucleului apare ca o mică deplasare a liniilor respective. Din raportul intensităţii liniilor, se determină proporţia izotopilor ${}^1_1H : {}^2_1D = 550 : 1$.

Pentru atomi mai grei, diferenţele de frecvenţă, datorită efectului izotopic de masă, care apar în spectrul atomic, sînt mici. Efectele datorită compoziţiei izotopice apar şi în sprectrele moleculare. Efectul izotopilor clorului în benzile de vibraţie-rotaţie din infraroşu a fost descoperit de E. S. Imes (1919) şi studiate de J. D. Hardy şi B. Sutherland (1932). Un efect izotopic se manifestă şi în spectrele electronice cu structură de bandă de vibraţie-rotaţie din vizibil şi ultraviolet. R. E. Mulliken (1925) prin efecte izotopice în spectre a descoperit izotopii rari ai siliciului ${}^{29}_{14}Si$ şi ${}^{30}_{14}Si$, iar E. F. Giauque şi H. L. Johnston (1929) au descoperit izotopii oxigenului ${}^{17}_{8}O$ şi

$^{18}_{8}O$, izotopii carbonului cu masă 13 (în spectrul moleculei $^{13}_{6}C^{16}_{8}O$), ai azotului cu masă 15 (în spectrul moleculei $^{14}_{7}N^{15}_{7}N$).

Deuteriul. Hidrogenul natural este constituit din doi izotopi unul cu număr de masă $A = 1$ și masă atomică 1,00797 și al doilea cu număr de masă $A = 2$ și masa atomică 2,014093. Pentru hidrogenul obișnuit, E. Rutherford a introdus denumirea de *protiu* $^{1}_{1}H$ (*protos* = cel dintîi). Nucleul protiului, adică ionul H^+ se numește *proton* și se notează H^+. Al doilea izotop al hidrogenului, cu simbolul $^{2}_{1}H$, se numește *deuteriu* și se notează $^{2}_{1}D$, iar ionul respectiv se numește *deuton (deuton* = al doilea). S-a mai preparat artificial *tritiul*, notat $^{3}_{1}T$ și se bănuiește existența chiar a $^{4}_{1}H$.

Separarea celor doi izotopi s-a obținut cînd, întîmplător, E. Washburn și H. C. Urey (1932) au constatat că apa unei celule electrolitice vechi avea o densitate mai mare decît cea obișnuită, Apa constă din $^{1}_{1}H_2O$, $^{2}_{1}H_2O$ și HDO, abstracție făcînd de izotopia oxigenului. În timpul electrolizei, hidrogenul obișnuit $^{1}_{1}H$ se degajă mai repede decît hidrogenul greu $^{2}_{1}H$. Apa rămasă în celulă se îmbogățește în apă grea $^{2}_{1}H_2O$. Astăzi se explică fenomenul prin supratensiunea ionului D^+ față de H^+, ceea ce micșorează viteza de degajare. Electroliza se face în mediu acid sau alcalin. Apa se concentrează pînă la circa $10^{-5} - 10^{-6}$ din volumul inițial. Se obține apă grea de puritate 99,99%. Hidrogenul greu se obține din apă grea prin electroliză sau printr-o reacție cu un metal alcalin sau alcalino-pămîntos.

Conductibilitatea electroliților, mobilitatea ionilor, tăria acizilor și a bazelor sînt mai mici în D_2O. Substituția H prin D în rețelele cristaline modifică constantele rețelei, iar în cazul cristalului KH_2PO_4, care devine KD_2PO_4 se modifică structura.

Legătura de hidrogen nu este sensibil perturbată de substituția hidrogenului cu deuteriu. Disimetria provocată în unele molecule atrage o activitate optică măsurabilă (exemplu: deutero-3-*trans*-parametan). Combinațiile organice cu deuteriu posedă proprietăți chimice asemănătoare cu cele ale hidrogenului. Vitezele lor de reacție fiind puțin diferite se folosesc în elucidarea mecanismelor de reacție.

Reacții de schimb și mecanisme de reacție. Deuteriul și apa grea dau o serie de reacții de schimb, din care se pot trage concluzii importante asupra naturii legăturilor chimice din molecule și asupra mecanismului lor de reacție. Determinarea deuteriului se face prin combustia substanței respective. Se determină densitatea apei formate și din aceasta procentul de deuteriu în combinația dată. Astfel de reacții de schimb izotopic sînt:

$$HCl + D_2O \rightleftarrows DCl + HDO \tag{47}$$

$$2NH_3 + 3D_2O \rightleftarrows 2ND_3 + 3H_2O \tag{48}$$

$$H_2 + DCl \rightleftarrows HCl + HD \tag{49}$$

Din variaţia densităţii apei după îndepărtarea acidului clorhidric sau a amoniacului, se obţin indicaţii asupra stării echilibrelor.

Hidrogenul legat de halogen, oxigen, sulf, selen se schimbă rapid şi complet, pe cînd hidrogenul care aparţine grupei CH nu se schimbă sau se schimbă lent şi în prezenţă de catalizatori. În reacţiile :

$$\mathrm{HCOOH + D_2O = HCOOD + HDO} \tag{50}$$

$$\mathrm{2C_2H_5OH + D_2O \rightleftarrows 2C_2H_5\,OD + H_2O} \tag{51}$$

atomii de hidrogen ionizabili se schimbă instantaneu, pe cînd ceilalţi nu se schimbă. Schimbul are loc rapid, fără energie de activare, acolo unde există dubleţi neparticipanţi (A. Brosdky — 1953). De exemplu :

$$\mathrm{H : \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}} : + D^+ \rightarrow \left[H : \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}} : D \right]^+ \rightarrow : \overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}} : D + H^+} \tag{52}$$

Schimbul are loc lent în $\mathrm{R : \overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}} : H}$ şi nu se poate face decît după o disociere care cere energie de activare. Schimbul hidrogenului cu deuteriu se face greu cu amine ale Co, Pd, Pt, deoarece dubletul azotului este blocat. Schimbul hidrogenului cu deuteriu este instantaneu pentru H_3PO_4 şi sărurile sale acide şi foarte lent cu KH_2PO_2 în care fosforul nu posedă dubleţi liberi $\left[\mathrm{O : \overset{H}{\underset{H}{\ddot{P}}} : O}\right]^-$. Din H_3PO_3 se pot schimba uşor numai atomii de hidrogen ionizabili.

Cu acceptorii de electroni pot avea loc substituţii electrofile (C. Sugald — 1936) :

$$\mathrm{C_6H_5H + D - OSO_3H \rightarrow C_6H_5 - \boxed{\begin{matrix} H^+ \\ \\ D^+ \end{matrix}} - OSO_3\,H} \begin{matrix} \nearrow \mathrm{C_6H_6 + HDSO_4} \\ \searrow \mathrm{C_6H_5D + H_2SO_4} \end{matrix} \tag{53}$$

Hidroliza cloralului poate avea loc după schema :

$$\mathrm{O = \overset{\displaystyle H \atop |}{C} - \boxed{CCl_3 + H}\, OH \rightleftarrows HCCl_3 + HCOOH} \tag{54}$$

sau

$$O = \underset{\underset{H}{|}}{C} - CCl_3 + HOH \rightleftarrows HCCl_3 + HCOOH \qquad (55)$$

Folosind apa grea D_2O, în cazul al doilea va apărea acid formic deuterat. Experienţa arată contrariul, deci se produce reacţia primă.

Apa grea conţine nu numai hidrogen greu, ci şi oxigen greu $^{18}_{8}O$. Rolul concomitent al celor doi izotopi grei apare în procesul de hidroliză a unui ester:

$$CH_3CO - O - C_5H_{11} + D\,OD \rightarrow CH_3COOD + C_5H_{11}OD \qquad (56)$$

$$CH_3CO - O - C_5H_{11} + DO\,D \rightarrow CH_3COOD + C_5H_{11}{}^{18}OD \qquad (57)$$

Deshidratînd alcolul amilic şi măsurînd densitatea apei, dacă aceasta este grea $D_2{}^{18}_{8}O$, procesul de hidroliză decurge după reacţia a doua. Dacă apa este uşoară $D_2{}^{16}_{8}O$ procesul de hidroliză decurge după prima reacţie, ceea ce se constată experimental (M. Polany şi A. Szabo — 1934).

A existat o lungă controversă dacă oxigenul care provine din reacţia

$$Pb\,O_2 + O\,OH_2 = PbO + H_2O + O_2 \qquad (58)$$

aparţine atît PbO_2 cît şi apei oxigenate. Analiza oxigenului degajat într-o reacţie cu apă oxigenată, marcată cu $^{18}_{8}O$ la spectrograf a arătat că oxigenul provine numai din apă oxigenată.

Compoziţia izotopică a elementelor. Cercetarea compoziţiei izotopice a elementelor a arătat că majoritatea acestora sînt elemente mixte, adică formate din mai mulţi izotopi. Formarea elementelor pe planeta noastră este explicată pe căi diverse. După ipoteza α, β, γ (Alpher, Bethe, Gamow — 1948), elementele s-au format dintr-o materie primitivă de neutroni. G. Pokrowski (1931) şi alţii consideră că este vorba de un mecanism statistic, de un echilibru termodinamic. Pe baza acestor idei se discută formarea elementelor, timpul necesar formării lor, temperatura necesară etc. În natură se pare că există ample posibilităţi ca materia să ia forme nebănuite dintre care ni se relevă nouă, în mod curent, un număr mic de formaţii. Departe de a fi complete, aceste teorii concordă cu unele observaţii.

Pînă în prezent se cunosc circa 275 izotopi stabili (nuclizi) neradioactivi (tabelul 49). Numărul lor nu va putea creşte mult fără schimbarea esenţială a eficacităţii mijloacelor actuale de investigaţie. Există circa 50 izotopi radioactivi naturali. Dintre aceştia 11 au viaţă lungă (circa 10^9 ani sau mai mult). Abundenţa acestora în natură este deci, pe perioade lungi, constantă. Aceştia sînt primii termeni ai seriilor radioactive.

Tabelul 49. **Principalii izotopi stabili ai elementelor**

Z	Element	Număr de masă, *A* : în paranteze, abundenţa în %					
1	H	1 (99,984)	2 (0,01)				
2	He	4 ($\sim$100)	3 ($1{,}3\cdot10^{-4}$)				
3	Li	6 (7,50)	7 (92,70)				
5	B	10 (18,8)	11 (81,2)				
6	C	12 (98,9)	13 (1,1)				
7	N	14 (99,6)	15 (0,4)				
8	O	16 (99,76)	17 (0,04)	18 (0,20)			
10	Ne	20 (90,9)	21 (0,3)	22 (8,82)			
12	Mg	24 (78,6)	25 (10,1)	26 (11,3)			
14	Si	28 (92,2)	29 (4,7)	30 (3,1)			
16	S	32 (95,1)	33 (0,74)	34 (4,2)	36 (0,016)		
17	Cl	35 (75,4)	37 (24,6)				
18	A	36 (0,34)	38 (0,06)	40 (99,6)			
19	K	39 (93,08)	40* (0,012)	41 (6,91)			
20	Ca	40 (96,97)	42 (0,64)	43 (0,14)	44 (2,06)	46 (0,003)	48 (0,18)
22	Ti	46 (7,9)	47 (7,8)	48 (73,5)	49 (5,5)	50 (5,3)	
24	Cr	50 (4,3)	52 (83,8)	53 (9,5)	54 (2,4)		
26	Fe	54 (5,8)	56 (91,7)	57 (2,2)	58 (0,3)		
28	Ni	58 (67,8)	60 (26,2)	61 (1,2)	62 (3,7)	64 (1,2)	
29	Cu	63 (69,1)	65 (30,9)				
30	Zn	64 (48,9)	66 (27,8)	67 (4,1)	68 (18,6)	70 (0,6)	
31	Ga	69 (60,5)	71 (39,5)				
32	Ge	70 (20,55)	72 (27,37)	73 (7,67)	74 (37,4)	76 (7,67)	
34	Se	74 (0,9)	76 (9,0)	77 (7,6)	78 (23,5)	80 (49,8)	82 (9,2)
35	Br	79 (50,5)	81 (49,5)				
36	Kr	78 (0,35)	80 (2,27)	82 (11,50)	83 (11,55)	84 (56,90)	86 (17,37)
37	Rb	85 (72,1)	87*(27,5)				
38	Sr	84 (0,56)	86 (9,86)	87 (7,02)	88 (82,56)		
40	Zr	90 (51,5)	91 (11,2)	92 (17,1)	94 (17,4)	96 (2,8)	
42	Mo	92 (15,8)	94 (9,1)	95 (15,7)	96 (16,5)	97 (9,45)	98 (23,75)
		100 (9,6)					
46	Pd	102 (0,8)	104 (9,3)	105 (22,6)	106 (27,2)	108 (26,8)	110 (13,5)
47	Ag	107 (51,35)	109 (48,65)				
50	Sn	112 (0,95)	114 (0,65)	115 (0,34)	116 (14,24)	117 (7,57)	118 (24,01)
		119 (8,58)	120 (32,97)	122 (4,71)	124 (5,98)		
51	Sb	121 (57,25)	123 (42,75)				
54	Xe	124 (0,09)	126 (0,09)	128 (1,92)	129 (26,44)	130 (4,08)	131 (21,18)
		132 (26,89)	134 (10,44)	136 (8,87)			
58	Ce	136 (0,19)	138 (0,25)	140 (88,48)	142 (11,07)		
60	Nd	142 (27,1)	143 (12,2)	144 (23,8)	145 (8,3)	146 (17,18)	148 (5,7)
		150 (5,6)					
63	Eu	151 (47,8)	153 (52,2)				
71	Lu	175 (97,4)	176* (2,6)				
74	W	180 (0,35)	182 (26,4)	183 (14,4)	184 (30,6)	186 (28,4)	
75	Re	185 (37,07)	187 (62,93)				
78	Pt	192 (0,78)	194 (30,8)	195 (33,7)	196 (25,4)	198 (7,2)	
80	Hg	196 (0,15)	198 (10,02)	199 (16,84)	200 (23,13)	201 (13,22)	202 (29,80)
		204 (6,85)					
82	Pb	204 (1,48)	206 (23,6)	207 (22,6)	208 (52,3)		
90	Th	232*(100)					
92	U	238* (99,274)	235* (0,720)	234* (0,006)			

Asteriscul * indică un izotop radioactiv.

Dintre toţi izotopii ^{40}K are un rol important în menţinerea echilibrului termic al pămîntului, prin energia pe care o degajă la dezintegrare (0,9 cal pe an şi pe gram de rocă de silicat) mult mai mare decît energia elementelor radioactive naturale.

Numai 21 elemente apar în natură ca ,,elemente unitare“ formate dintr-un singur izotop (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Os, As, Y, Nd, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au, Bi). Toate au numere atomice impare (Be are un izotop par în proporţie de 0,001%).

Există o corelaţie între abundenţa şi construcţia nucleului elementelor (v. p. 317). Mulţi izotopi s-au preparat artificial. Astăzi se cunosc în total aproape 1200 nuclizi, din care, peste 900 sînt radioactivi. Numărul lor nu va putea depăşi anumite limite, fiindcă raportul protoni/neutroni din nucleu nu poate depăşi nici el anumite limite. Constituţia nucleului este aproximativ simetrică în raport cu componentele nucleului (protoni + + neutroni în număr egal). Pentru fiecare element de la numărul de ordine 1 la 82, se cunoaşte cel puţin un nuclid stabil (excepţie 43 şi 61).

T. Kohman (1954) a introdus noţiunea de *radioelemente stinse*, ca urmare a timpului lor de înjumătăţire scurt, dar totuşi destul de lung spre a se acumula în cantitate suficientă. Astfel, impurităţile nucleului ^{60}Ni cu fier ar proveni din transformarea β^- a ^{60}Fe cu un timp de înjumătăţire de circa 10^8 ani.

Constanţa maselor atomice. Masele atomice depind de proporţiile izotopilor. Echilibrul fizico-chimic între constituenţii izotopici variază cu condiţiile exterioare, cu mediul, cu timpul etc. Procese variabile dinamice tind să fracţioneze izotopii prin efecte cinetice. Se pare că elementele radioactive grele s-au format în perioade îndepărtate şi în condiţii cosmice speciale. Probabil că ele nu se formează actualmente în cosmos. În atmosfera terestră se formează doi nuclizi uşori : tritiul ^3T cu timpul de înjumătăţire de 12,4 ani şi radiocarbonul $^{14}_{6}C$ cu timpul de înjumătăţire 5568 ani (v.p. 248 şi 279). S-au mai detectat în apa de ploaie radionuclizii $^{7}_{4}Be$, $^{32}_{15}P$, $^{36}_{17}Cl$, $^{38}_{17}Cl$, $^{37}_{18}Ar$ etc. (J. Arnold, A. Al. Solila 1955). Radiocarbonul $^{14}_{6}C$ prezintă cea mai mare importanţă. Elementele formate din unul sau mai mulţi izotopi radioactivi, care variază în procentaj, posedă masă atomică variabilă. Pe lîngă variaţiile de origine radioactivă, variaţii importante suferă elementele uşoare H, C, N şi O. Variaţiile compoziţiei izotopice şi deci variaţia masei atomice, nu puteau fi decelate prin metodele analitice de acum 30—40 de ani. Totuşi, variaţiile masei atomice în condiţiile noastre terestre nu prezintă importanţă. W. F. Giauque şi H. L. Johnston (1920) au descoperit în benzile de rotaţie — vibraţie ale spectrului electronic, existenţa izotopilor $^{17}_{8}O$ şi $^{18}_{8}O$. Descoperirea acestora punea problema bazei masei atomice. Spectrometria de masă permite determinarea maselor atomice ale izotopilor cu 6—7 cifre exacte, pe cînd prin metode chimice se obţin valori medii ale izotopilor aşa cum se găsesc în natură. Masa atomică chimică a iridiului este 193,1. Cu spectrograful de masă s-au identificat doi izo-

topi $^{191}_{77}Ir$ $^{193}_{77}Ir$. Din cantitatea lor procentuală se calculează masa atomică a iridiului 192,2, ceea ce arată că masa atomică chimică era eronată pînă relativ recent. Masele atomice ale izotopilor au valori apropiate de numerele întregi, fie prin lipsă, fie prin exces. Deviaţiile de la numerele întregi depăşesc erorile experimentale. Totuşi se atribuie fiecărui izotop un număr de masă A care este numărul întreg cel mai apropiat de masa sa atomică scris în partea stîngă sus a simbolului şi un număr atomic sau număr de ordine Z care se scrie în partea stîngă jos a simbolului.

TRANSMUTAŢII ARTIFICIALE ALE NUCLEELOR

E. Rutherford (1919), determinînd parcursul razelor α rapide ale RaC prin azot, a descoperit pe un ecran fluorescent, în afară de scintilaţiile puternice ale particulelor α, şi scintilaţii ale unor particule cu energie mai slabă dar cu un parcurs mult mai mare (circa 40 cm), numite protoni. S-a presupus că aceşti protoni provin din hidrogenul prezent ca impuritate, dar s-a observat că parcursul particulelor obţinute prin trecerea particulelor α prin hidrogen era 28 cm, deci mult mai mic decît la cele obţinute la trecerea particulelor α prin azot.

Furca cu trei braţe din camera Wilson nu se putea explica decît admiţînd că particulele α se încorporează în nucleul fix de azot, care devine instabil şi expulzează un proton (fig. 82). Acest proces se reprezintă astfel:

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N = ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \qquad (59)$$

sau

$$^{14}_{7}N\ (\alpha, p)\ ^{17}_{8}O$$

Din unghiurile urmelor în camera de ceaţă se pot calcula masele şi vitezele particulelor noi. Prin deviaţii în cîmpuri magnetice se poate dovedi că particulele noi sînt protoni. Aceasta a fost prima dovadă a transmutaţiilor nucleelor.

Lucrările ulterioare ale lui E. Rutherford, J. Chadwick, G. H. Kirsch, H. Petterson, G. Stettev, după 1922 au lărgit primele observaţii. Abia o particulă α, dintr-o sută de mii, provoacă o transmutaţie. Dezvoltarea domeniului respectiv depinde de posibilitatea de intrare a unor particule în nucleu. Helionii şi protonii sînt respinşi electrostatic de nucleu conform legii lui Coulomb, care se mai aplică la distanţa 10^{-12} cm. Pentru a pătrunde în nucleu este necesar ca energia cinetică a acestor particule să fie suficient de mare ca ea să depăşească bariera de potenţial a nucleului, suprafaţa nucleului încărcată pozitiv, în vîrful căreia cîmpul repulsiv pare a se anula şi a se inversa (fig. 83).

G. Gamow, E. U. Condon şi R. W. Gurney (1927) au arătat pe baza mecanicii ondulatorii că particula incidentă posedă

o posibilitate de a pătrunde prin bariera de potenţial în groapa de potenţial, fără a urca muntele de potenţial, posibilitate interzisă de mecanica clasică. Expulzarea spontană a particulelor α din nucleu nu se poate explica pe baza energiei cinetice absolute, necesară pentru a depăşi bariera,

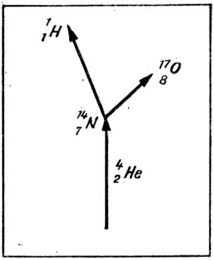


Fig. 82

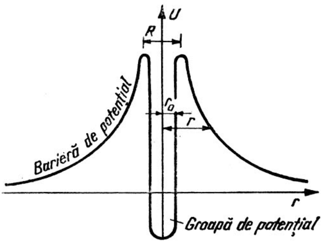


Fig. 83

ci pe baza unei probabilităţi de trecere prin barieră (*efect tunel*). Particulele α preformate se agită în nucleu, în regim permanent şi nu pot trece bariera de potenţial fără pasaj excepţional, cu anumită probabilitate, măsurată de constanta de dezintegrare λ (G. Gamow).

Pare plauzibil să se admită că o particulă α cu sarcină $2e$, care bombardează un nucleu de sarcină Z, este necesar să posede energia potenţială minimă:

$$E_p = \frac{Ze \cdot 2e}{r} \tag{60}$$

pentru a pătrunde în bariera de potenţial, unde r este distanţa de la nucleu la particula α.

Energia de repulsie electrostatică ar creşte indefinit atunci cînd distanţa scade. O dată cu scăderea distanţei apar forţe de atracţie. La echilibru forţele de atracţie şi de repulsie se echilibrează (distanţa R). Pentru distanţe $r < R$ atracţiile predomină, energia potenţială devine negativă în poziţia de echilibru stabil. În această imagine nucleul s-ar găsi într-o groapă înconjurată de o barieră de potenţial.

Pe baza legii lui Coulomb se calculează că o particulă α ar trebui să aibă o energie cinetică dublă decît cea pe care o posedă pentru a ieşi din nucleu.

Privind în cadrul mecanicii ondulatorii particula α ca o undă staţionară se poate prevedea posibilitatea pătrunderii prin barieră. O undă

nu este total oprită de un obstacol. O fracţiune din undă pătrunde prin barieră, deci particula are o şansă de a ieşi din groapă sau de a pătrunde în groapă fără a sălta peste barieră. Frecvenţa λ de emisie a particulei α de către nucleu este egală cu frecvenţa oscilaţiilor particulei în groapă ν înmulţită cu transparenţa P a barierei sau probabilitatea de a ieşi particula prin efect tunel:

$$\lambda = \nu P \tag{61}$$

Frecvenţa ν este proporţională cu viteza şi invers proporţională cu diametrul groapei $2r_0$. Deci $\nu = \dfrac{v}{2r_0}$. Ţinînd seama de relaţia lui de Broglie se obţine:

$$\nu = \frac{h}{4mr_0^2} \tag{62}$$

Notînd cu $|\psi(r')|^2$ probabilitatea ca o particulă descrisă de o funcţie ψ să se găsească la distanţa r' şi cu $|\psi(r_0)|^2$ probabilitatea ca particula să se găsească la distanţa r_0 de nucleu.

se poate scrie transparenţa P:

$$P = \frac{|\psi(r')|^2}{|\psi(r_0)|^2} \tag{63}$$

Rezolvînd ecuaţia lui Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}\left[E - \frac{2(Z-2)e^2}{r}\right]\psi = 0 \tag{64}$$

se găseşte:

$$\psi(r') = \exp\left[\frac{2\pi}{h}\int^{r'} \sqrt{G(r)}\, dr\right] \tag{65}$$

$$\psi(r_0) = \exp\left[\frac{2\pi}{h}\int^{r_0} \sqrt{G(r)}\, dr\right] \tag{66}$$

unde:

$$G(r) = 2m\left[-E + \frac{2(Z-2)e^2}{r}\right] \tag{67}$$

Ţinînd seama de aceste date se poate scrie:

$$P = \exp\left[-\frac{16\pi^2 e^2}{h^2}\cdot\frac{Z-2}{v_0}\ (2y_0 - \sin 2y_0)\right] \tag{68}$$

unde $\cos^2 y_0 = r_0 \dfrac{E}{2(Z-2)e^2}$ şi $v_0 = \left(1 + \dfrac{m}{M}\right) v$ este viteza relativă a particulei α de masă m şi M este masa nucleului după emisie. Dezvoltînd în serie $\cos^2 y_0$ şi reţinînd primii doi termeni se obţine:

$$P = \exp\left[-\frac{8\pi^2 e^2 (Z-2)}{h v_0} + \frac{16\pi e\sqrt{m}}{h}\sqrt{(Z-2)\,r_0}\right] \tag{69}$$

Cunoscînd valorile lui ν şi P se poate scrie:

$$\lg\ \lambda = \lg \frac{h}{4\pi\, m r_0^2} - \frac{8\pi^2\, e^2 (Z-2)}{h\, v_0} + \frac{16\pi e\sqrt{m}}{h}\sqrt{(Z-2)\,r_0} \tag{70}$$

Se obţine în acest fel o relaţie de tip Geiger-Nuttal, care leagă $\lg\lambda$ de viteza de emisie a particulelor α (G. Gamov). Relaţiile de mai sus arată că λ creşte cu energia E a particulei cu scăderea înălţimii barierei (determinată de Z) şi cu lărgimea ei r_0.

Cunoscînd viteza particulelor α se poate calcula mărimea Z a nucleelor care pot fi atinse de particulele α din relaţia lui Gamow.

Tabelul 50. **Parcursul, viteza şi energia unor raze**

Elementul	Viteza 10^9 cm/s	Energia erg	Parcursul cm
UI	1,420	0,666	2,69
Rn	1,699	0,954	4,64
RaC′	1,922	1,222	6,87
Th	1,738	1,000	4,99
ThA	1,805	1,078	5,62
ThC′	2,054	1,396	8,53

Prezintă deci importanţă viteza şi energia particulelor (tabelul 50) care provoacă transmitaţiile nucleare. Radiaţiile α ale ThC′ şi RaC′ sînt cele mai avantajoase pentru a provoca diferite transmutaţii. Eficacitatea bombardamentului este funcţie de viteza proiectilelor. Mecanica ondulatorie prevede că eficacitatea bombardamentului corpuscular trece prin maxime pentru anumite valori ale energiei cinetice a proiectilelor, caracterizînd nivele de energie ale atomului bombardat. Erau necesare mijloace pentru a accelera aceste particule.

Acceleratoare de particule. *Kenotronul sau generatorul în cascadă.* J. Cockroft şi E. Walton (1930) au obţinut protoni din razele canal, care erau acceleraţi printr-o multiplicare a tensiunii cu ajutorul unei serii de redresoare *1* numite *kenotroane* (fig. 84) şi condensatoare *2* montate în cascadă (Ch. Gerthsen, după 1932). Prin redresare pot trece în jos numai sarcini negative. De aceea, toate condensatoarele se

încarcă pozitiv la plăcile lor superioare şi fiecare condensator atinge o tensiune de vîrf egală cu dublul tensiunii transformatorului.

Condensatoarele care se încarcă de la secundarul transformatorului se descarcă în serie pe sarcina constituită de fasciculul de accelerat *3*. Accelerarea este limitată de intensitatea de curent maximă admisă de elementele redresoare.

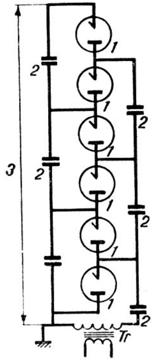


Fig. 84

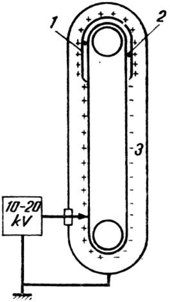


Fig. 85

Acceleratorul van de Graaff. Maşinile electrostatice se bazează pe electrizarea prin frecare şi prin influenţă electrostatică. A. Righi a construit o astfel de maşină în anul 1872. În maşina R.J. van de Graaff (M. A. Tuve, L. R. Hafstad şi Dahl, după 1933) sarcinile produse de un transformator (fig. 85) de circa 10 000 — 20 000 V cu un kenotron pentru redresare, încarcă printr-un pieptene banda din stînga. Banda transportă sarcinile în sferă. Sarcinile pozitive respective sînt colectate prin colectorul *1* pe sferă. Un alt colector *2* scoate o cantitate egală de sarcină negativă din sferă. Banda *3* purtătoare (de mătase, cauciuc, hîrtie etc.) este pusă în mişcare de un motor. Generatorul închis etanş conţine un amestec de gaze (azot + freon, SF_6 — A. F. Joffe) sub presiune, care măreşte potenţialul de străpungere între două astfel de sfere. Cu generatoare van de Graaff se obţin tensiuni de 5 — 6 MeV şi un curent de circa 1 000 μA. Servesc pentru accelerarea razelor canal.

Acceleratorul liniar. Aparatul imaginat de Soloan şi E. Lawrence (1931) constă din nişte tuburi încărcate electric cu o tensiune

înaltă cu polaritate inversă, în mod alternativ, şi de dimensiuni din ce în ce mai mari, de la intrarea spre ieşirea particulelor. Accelerarea are loc numai în spaţiul dintre tuburi, unde particulele sînt respinse de ultimul electrod şi atrase de următorul. Cînd particula părăseşte tubul *1* (fig. 86)

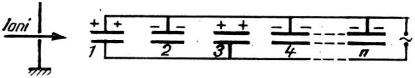


Fig. 86

acesta este pozitiv, iar tubul *2* este negativ. Cînd particula părăseşte tubul *2* acesta este pozitiv şi tubul *3* este negativ etc. Astăzi se accelerează, în acceleratoare liniare, electroni pînă la 500 MeV şi protoni pînă la 40 MeV.

Ciclotronul. Aparatul (fig. 87) inventat de F. O. Lawrence şi M. Livingstone (1930 – 1934) constă din doi duanţi D_1 şi D_2

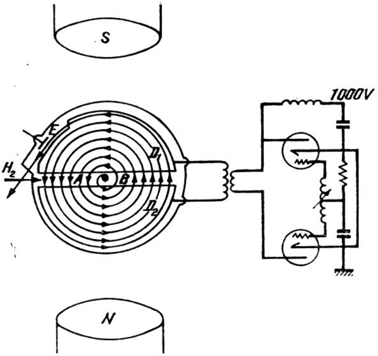


Fig. 87

(două cutii goale semicirculare, cu un spaţiu AB între ele). În duanţi şi între ei se face vid (10^{-5} – 10^{-6} mm Hg) şi apoi li se aplică o tensiune de frecvenţă foarte înaltă (circa 12 milioane Hz). Duanţii sînt aşezaţi într-un cîmp magnetic, produs de un magnet de cîteva mii de tone. În centrul instalaţiei se găseşte un filament puternic incandescent care emite electroni. Aceştia ionizează hidrogenul sau deuteriul care intră în insta-

laţie. Magnetul deplasează ionii după o traiectorie circulară. Dacă jumătatea de perioadă, cît particula se roteşte pe un semicerc într-un duant, este egală cu semiperioada de oscilaţie a tensiunii alternative de înaltă frecvenţă, atunci cînd particula ajunge între duanţi, în A, D_1 este încărcat pozitiv, iar D_2 negativ. Între duanţi particula este accelerată şi pătrunde în al doilea duant în care circulă pe o rază ceva mai mare. Cînd ajunge în B cîmpul şi-a schimbat semnul, duantul D_2 este încărcat pozitiv şi D_1 negativ, particula este din nou accelerată etc. La sfîrşitul traiectoriei, după sute de revoluţii, fasciculul respectiv este deviat spre exterior de un electrod auxiliar E. Coincidenţa între trecerea electronului între duanţi şi maximul forţei electromotoare, furnizată de un alternator se realizează uşor, deoarece timpul de parcurgere a duanţilor este constant şi independent de rază:

$$\frac{mv^2}{r} = evH; \text{ sau } v = \frac{reH}{m} \tag{71}$$

Drumul parcurs l este: $l = \pi r$ şi deci timpul de parcurgere:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{\pi r}{\frac{reH}{m}} = \frac{m\pi}{eH} = \text{const.} \tag{72}$$

Ultimele ciclotroane permit să se accelereze protonii pînă la 10 MeV, deuteronii pînă la 20 MeV şi helionii pînă la 40 MeV. Accelerarea în continuare întîmpină dificultăţi din cauza creşterii masei cu viteza (H. Bethe). Particulele ajung în spaţiul dintre duanţi, cînd aici intensitatea cîmpului electric este zero şi nu mai pot fi accelerate. În anul 1945, V. Veksler şi independent E. Mac Millan, au arătat că se poate mări energia particulelor, fie micşorînd frecvenţa cînpului electric, fie mărind gradat intensitatea cîmpului magnetic. Aparatele bazate pe micşorarea frecvenţei cîmpului electric, deci pe principiul unei frecvenţe modulate se numesc *sincrociclotroane (fazotroane)*. Aparatele bazate pe frecvenţă constantă şi cîmp magnetic crescător se numesc *sincrotroane*. În sincrofazotroane, ambele mărimi sînt variabile. În acest ultim caz, traiectoria este un cerc în tot timpul accelerării. Sincrofazotronul produce particule cu energie pînă la 10 000 MeV = 10 GeV (Gigaelectron — voltul = bilioane eV = 10^9 eV).

Betatronul. Ideea accelerării electronilor, folosind inducţia electromagnetică, aparţine lui Wideroe (1927) şi a fost dezvoltată teoretic de J. P. Terleţki şi realizată practic de Kerst (1939). Aparatul (fig. 88) constă dintr-un electromagnet în cîmpul căruia se găseşte un tub de sticlă vidat în care sînt acceleraţi electronii. Electronii formează un curent inelar continuu care este focalizat printr-o formă specială a pieselor polare ale magnetului. Variaţia fluxului magnetic între polii electromagnetului produce în acest spaţiu un cîmp electric rotaţional. O circu-

laţie a electronului pe un contur închis în cîmpul rotaţional are ca urmare efectuarea unui lucru pozitiv asupra sarcinii care cîştigă energie şi este accelerată. Într-o miime de secundă, electronul parcurge pe aceeaşi rază sute de kilometri executînd sute de mii de rotaţii. Cu ajutorul unui impuls suplimentar, electronii pot fi scoşi de pe orbitele de echilibru la timpul dorit şi îndreptaţi spre o ţintă unde ei sînt frînaţi şi ca urmare vor apărea raze X. Deci betatronul este un aparat cu cîmp magnetic variabil pentru accelerarea electronilor pe o traiectorie circulară. Limita de accelerare a electronilor cu acest aparat este de circa 500 MeV. Ea este determinată de faptul că electronul execută o mişcare accelerată şi deci trebuie să radieze unde electromagnetice, care distrug focalizarea fasciculului, micşorează raza orbitei.

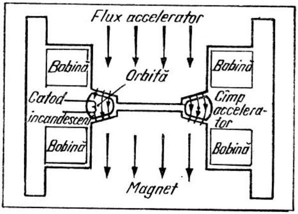


Fig. 88

Tipuri principale de reacţii nucleare. Cînd o particulă anumită de o anumită viteză, interacţionează cu un nucleu fără a se modifica impulsul şi energia cinetică totală a sistemului în procesul ciocnirii, se vorbeşte de o ciocnire sau o *difuziune elastică*.

Are loc o *difuziune neelastică*, atunci cînd în procesul ciocnirii particula pierde o parte din energia sa cinetică, pe care nucleul o cîştigă şi trece într-o stare excitată. Atomul excitat poate pierde excesul de energie sub forma unui foton.

Excitarea nucleului se poate face prin schimb de energie electrostatică cu particula încărcată incidentă, cînd se absoarbe energia de frînare a acesteia (*excitare electrostatică*).

Particula incidentă poate pătrunde în nucleu. Energia de excitare a nucleului se poate transmite unei singure particule nucleare care părăseşte nucleul lăsîndu-l pe acesta în stare normală. A avut loc astfel o *reacţie de substituţie*. Nucleul care a captat particula incidentă poate reveni la normal prin emisia unui foton (*captură simplă*).

Razele γ cu energie mare pot provoca emisia unui nucleon (neutron) din nucleu (efect fotonuclear).

Cînd particula incidentă are o energie mare, ea poate să expulzeze direct nucleonul ciocnit sau chiar mai mulţi protoni şi neutroni (*spalaţie*).

Uneori particula incidentă (neutroni) provoacă emisia mai multor nucleoni (neutroni) şi spargerea nucleului în două nuclee cu mase inegale (*fisiune nucleară*). Unii nuclizi uşori se pot condensa la temperaturi mari cu formarea unor nuclizi mai grei (*fuziune nucleară*).

Secţiunea eficace. Secţiunea eficace σ reprezintă probabilitatea ca o ciocnire cu un nucleu să producă o reacţie nucleară. Un flux de neutroni „monocromatici" (aceeaşi energie) trece printr-o substanţă provocînd o interacţiune cu nucleele. Fasciculul slăbeşte după legea:

$$I = I_0 e^{-n\sigma x} \qquad (73)$$

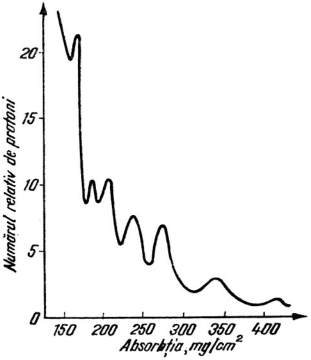


Fig. 89

unde I_0 este intensitatea fluxului incident (numărul de neutroni ce trec prin 1 cm^2/s); I — intensitatea fluxului după trecerea prin stratul de substanţă de grosime x; n — numărul nucleelor din 1 cm^3 şi σ — secţiunea eficace a procesului, în cm^2. Deci σ are caracteristicile unei suprafeţe. Unitatea pentru secţiunea eficace este 10^{-24} cm^2 numită *barn*, egală ca ordin de mărime cu aria secţiunii nucleului. $\Sigma n\sigma$ este *secţiunea eficace macroscopică*, adică suma secţiunilor eficace ale nucleelor conţinute în 1 cm^3. Cadmiul are secţiunea eficace pentru neutroni foarte mare:

$$\sigma = 2\,500 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

adică absorbţia este practic totală chiar în straturi subţiri. O secţiune eficace mare reflectă o interacţiune puternică.

Randamentul reacţiilor nucleare este mare pentru anumite valori ale energiei primite, pentru care secţiunile eficace sînt maxime. Aceasta reflectă faptul că nucleul posedă o stare discontinuă şi absoarbe energie discontinuu cum apare din fig. 89, care se referă la absorbţia protonilor în aluminiu în reacţia ${}^{27}_{13}Al\ (\alpha,\ \beta){}^{30}_{14}Si$.

Determinarea energiei de reacţie. Prima reacţie efectuată de E. Rutherford (1919) a fost:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H \qquad (74)$$

Calculul energiei acestei reacţii constă în compararea maselor izotopice. Masele electronilor se elimină, cînd se face diferenţa maselor atomilor din cei doi membrii ai reacţiei:

$$\Delta M = 14{,}0031 + 4{,}0026 - 16{,}9991 - 1{,}0078 = -0{,}00121 \text{ uam.}$$

Cunoscînd faptul că unei unităţi de masă atomică îi corespunde energia 931 MeV = $1{,}660 \cdot 10^{-24}$ erg, (v.p. 315), rezultă:

$$E = -1{,}21.\ 10^{-3} \cdot 931 = -1{,}03 \text{ MeV.}$$

Reacţia este deci endoenergetică. Se mai poate spune că energia particulei α incidente trebuie să fie de minimum 1,03 MeV spre a provoca reacţia. Pentru reacţia lui Cockroft şi Walton :

$$^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H \rightarrow 2\,^{4}_{2}He \tag{75}$$

Variaţia de masă este $18{,}62 \cdot 10^{-3}$ uam. Transformînd-o în energie se obţine $E = 18{,}62 \cdot 10^{-3} \cdot 931 = 17{,}33$ MeV. Reacţia este deci exoenergetică. Energia aceasta se regăseşte sub formă de energie cinetică a celor două particule, sau, dacă acestea au energie cinetică mai mică, apare un foton. În camera Wilson, din lungimea urmelor şi unghiurilor, folosind legile conservării energiei şi impulsului, se pot determina viteza şi energia particulelor eliberate din reacţie.

S-au folosit pentru dezintegrarea artificială a nucleelor particulele α, protonii, deutonii, neutronii, fotonii, electronii, tritonii, mezonii şi alţi ioni mai grei. Fiecare dintre aceste tipuri de reacţie se poate explica pe baze teoretice.

Dezintegrări prin particule α. Particula α, $^{4}_{2}He^{2+}$, este un nuclid par-par (număr par de protoni, număr par de neutroni) cu spin, moment electric şi magnetic nul, care ascultă de statistica Bose. Prima observaţie a unei astfel de reacţii aparţine lui E. Rutherford (1919). Folosind particula α din RaC + C′ şi acţionînd asupra unor elemente uşoare, au loc reacţiile :

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \tag{76}$$

$$^{4}_{2}He + ^{19}_{9}F \rightarrow ^{22}_{10}Ne + ^{1}_{1}H \tag{77}$$

$$^{4}_{2}He + ^{10}_{5}B \rightarrow ^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H. \tag{78}$$

$$^{4}_{2}He + ^{23}_{11}Na \rightarrow ^{26}_{12}Mg + ^{1}_{1}H \tag{79}$$

În scrierea lui W. Bethe aceste reacţii se notează $^{14}_{7}N\ (\alpha, p)\ ^{17}_{8}O$ etc. I. Chadwick a arătat că reacţia (78) se petrece altfel, descoperind în anul 1932 neutronul : $^{11}_{5}B\ (\alpha, n)\ ^{14}_{7}N$. Tot cu ajutorul razelor α, I. Curie şi F. Joliot (1935) au descoperit radioactivitatea artificială (v. p. 278) :

$$^{4}_{2}He + ^{10}_{5}B \rightarrow ^{13}_{7}N^{*} + ^{1}_{0}n \tag{80}$$

$$^{4}_{2}He + ^{24}_{12}Mg \rightarrow ^{27}_{14}Si^{*} + ^{1}_{0}n \tag{81}$$

Prin bombardare cu helioni s-au preparat mai multe elemente transuranice, de exemplu :

$$^{238}_{92}U\ (\alpha, 2n)\ ^{240}_{94}Pu \tag{82}$$

Dezintegrări prin protoni. Prima reacţie de transmutaţie cu ajutorul protonilor (raze canal de hidrogen) acceleraţi sub o diferenţă de potenţial de 600 000 V a fost :

$$^{7}_{3}Li\ (7{,}01600) + ^{1}_{1}H\ (1{,}00782) \rightarrow 2\,^{4}_{2}He\ (4{,}00260) \tag{83}$$

cu energia de 17,33 MeV. Ea a fost executată de J. V. Cockroft și E. T. S. Walton (1932).

Reacția decurge în două etape :

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{1}_{1}\mathrm{H} = ^{8}_{4}\mathrm{Be} + \gamma \quad (84)$$

$$^{8}_{4}\mathrm{Be} = 2\, ^{4}_{2}\mathrm{He} \quad (85)$$

După cum nucleul $^{8}_{4}\mathrm{Be}$ se găsește în stare fundamentală sau într-o stare excitată, fotonul emis are energia de 17,33 MeV sau de 3 MeV. În ultimul caz, energia în exces este purtată de particulele α. Celălalt izotop al litiului, separat cu spectograful de masă, reacționează diferit :

$$^{6}_{3}\mathrm{Li}\,(p,\ \alpha)\, ^{3}_{2}\mathrm{He}.$$

Alte exemple de acest tip sînt :

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{20}_{10}\mathrm{Ne} + \gamma \quad (86)$$

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{28}_{14}\mathrm{Si} + \gamma \quad (87)$$

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{16}_{8}\mathrm{O} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \quad (88)$$

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{8}_{5}\mathrm{B} + ^{3}_{1}\mathrm{T} \quad (89)$$

Protonii pot provoca reacții paralele. De exemplu :

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{8}_{4}\mathrm{Be} + ^{2}_{1}\mathrm{D} \quad (90)$$

$$3\, ^{4}_{2}\mathrm{He} \leftarrow ^{11}_{5}\mathrm{B} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{8}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \quad (91)$$

Există un mare număr de reacții nucleare provocate de protoni în care se expulzează neutroni sau un proton și un neutron, deoarece aceștia necesită o energie de activare mai mică pentru a ieși din nucleu :

$$^{59}_{27}\mathrm{Co} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{57}_{28}\mathrm{Ni} + 3\, ^{1}_{0}n \quad (92)$$

$$^{181}_{73}\mathrm{Ta} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{180}_{73}\mathrm{Ta} + ^{1}_{1}\mathrm{H} + ^{1}_{0}n \quad (93)$$

Dezintegrări prin deutoni. Deutonii au o energie de legătură mică a protonului cu neutronul, deci sînt puțin stabili, ceea ce îi face să fie proiectile adecvate pentru a obține o serie de radionuclizi cu un randament mulțumitor. J. Chadwick și M. Goldhaber (1935) au eliberat protonii din deutoni cu raze γ din ThC″ (2,615 MeV) conform reacției : $^{2}_{1}\mathrm{D}\,(\gamma,\ n)\, ^{1}_{1}\mathrm{H}$ în scopul determinării energiei de legătură a deutonului și au găsit valoarea 2,2 MeV. Energia pe nucleon este deci foarte slabă.

Cînd deutonul se apropie de nucleul încărcat pozitiv, este deformat, protonul respins și neutronul cel mai adesea captat, avînd loc reacția $(d,\ p)$ echivalentă cu $(n,\ \gamma)$. Mecanismul de ruptură în zbor (stripping) care nu implică formarea unui nucleu compus intermediar, a fost explicat de J. Oppenheimer și N. Phillips (1935). Reacțiile cu deutoni

duc la rezultate foarte diferite. De exemplu, azotul se transformă după cum urmează :

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \quad (94)$$

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{15}_{8}O + {}^{1}_{0}n \quad (95)$$

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{1}_{1}H \quad (96)$$

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{14}_{7}N \rightarrow 4\,{}^{4}_{2}He \quad (97)$$

Cîteva reacții cu mecanism stripping sînt :

$$ {}^{9}_{4}Be + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{10}_{4}Be + {}^{1}_{1}H \quad (98)$$

$$ {}^{11}_{5}B + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{12}_{5}B + {}^{1}_{1}H \quad (99)$$

$$ {}^{63}_{29}Cu + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{64}_{29}Cu + {}^{1}_{1}H \quad (100)$$

$$ {}^{81}_{35}Br + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{82}_{35}Br + {}^{1}_{1}H \quad (101)$$

În procesul de ruptură în zbor se poate capta protonul și expulza neutronul:

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{15}_{8}O + {}^{1}_{0}n \quad (102)$$

$$ {}^{57}_{26}Fe + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{58}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \quad (103)$$

Dezintegrări prin neutroni. Ca urmare a lipsei sale de sarcină, neutronul pătrunde ușor în nucleu. În camera Wilson, reacția :

$$ {}^{16}_{8}O\ (n,\ \alpha)\ {}^{13}_{6}C $$

se observă printr-o traiectorie lungă, corespunzătoare particulei α și una scurtă datorită oxigenului. O sursă simplă de neutroni constă dintr-un tub de sticlă care conține o sare de beriliu și radon. Acesta emite particule α care expulzează neutroni din beriliu. E. F e r m i, E. A r n o l d i, E. S e g r é (după 1934) au arătat că neutronii pot reacționa cu aproape toate elementele. În reacțiile de captură a neutronilor $(n,\ \gamma)$ o eficacitate deosebită o au neutronii lenți obținuți, trecîndu-i prin apă sau prin parafină. Randamentul bun caracterizat de secțiunea eficace a acestor reacții (tabelul 51) i-a permis lui I. A. P a n e t h să facă analiza spectrală și să determine, pentru prima dată, cantitativ, compusul (${}^{4}_{2}He$) obținut într-o reacție nucleară :

Tabelul 51 **Randamentul unor reacții**

Reacția	Secțiuni eficace în 10^{-24} cm² pentru neutronii termici	E, MeV
${}^{3}_{2}He\ (n,\ p)\ {}^{3}_{1}H$	5 300	0,7637
${}^{10}_{5}B\ (n,\ \alpha)\ {}^{7}_{3}Li$	3 990	2,79
${}^{14}_{7}N\ (n,\ p)\ {}^{14}_{6}C$	1,86	0,624
${}^{35}_{17}Cl\ (n,\ p)\ {}^{35}_{16}S$	10,3	0,62

$$ {}^{10}_{5}B\ (n,\ \alpha)\ {}^{7}_{3}Li $$

Pot avea loc capturi radiative (E. F e r m i — 1934) cu elementele cele mai ușoare sau cu cele mai grele :

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{0}n \rightleftarrows ^{2}_{1}H + \gamma \tag{104}$$

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma \tag{105}$$

Poate avea loc reemisia neutronului (difuziunea neelastică), emisia de protoni sau de particule :

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H \tag{106}$$

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He \tag{107}$$

$$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{35}_{16}S + ^{1}_{1}H \tag{108}$$

$$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{32}_{16}P + ^{4}_{2}He \tag{109}$$

Pe măsură ce crește energia neutronilor apar reacții de tip $(n, 2n)$ $(n, 3n)$, $\cdots$ $\cdots(n, n\ \alpha)$, $(n, 2\alpha\ n)$ etc., apare deci fenomenul de spalație și de ruptură explozivă (uraniu) :

$$^{25}_{12}Mg + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{12}Mg + 2\ ^{1}_{0}n \tag{110}$$

$$^{63}_{29}Cu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{58}_{27}Co + 2\ ^{1}_{0}n + ^{4}_{2}He \tag{111}$$

Ultima reacție se realizează și în alte moduri. Secțiunea eficace este mică, de ordinul milibarnilor.

Dezintegrări prin fotoni. U. C h a d w i c k și M. G o l d h a b e r (1934) folosind radiațiile γ ale ThC″ cu energia de 2,62 MeV au dezintegrat deuteriul separînd neutronul de proton : $^{2}_{1}D\ (\gamma, n)^{1}_{1}H$. Acest fapt era posibil fiindcă energia lor de legătură este de 2,2 MeV. S z i l a r d și T h. C h a l m e r s (1934) au studiat reacția : $^{8}_{4}Be\ (\gamma, n)\ ^{7}_{4}Be$. Radiațiile γ pot excita un nucleu, ca apoi acesta să revină la starea fundamentală prin fluorescență (B. P o n t e c o r v o, R. L a z a r d — 1939). Reacțiile (γ, n) și (γ, p) posedă un randament cu maxime largi în funcție de energia fotonilor incidenți. S-a observat reacția (γ, α) cînd crește energia fotonilor incidenți sau chiar o reacție $(\gamma, ^{8}_{3}Li)$. De exemplu :

$$^{65}_{29}Cu + \gamma \rightarrow ^{64}_{29}Cu + ^{1}_{0}n \tag{112}$$

$$^{25}_{12}Mg + \gamma \rightarrow ^{24}_{11}Na + ^{1}_{1}H \tag{113}$$

sau

$$^{109}_{47}Ag\ (\gamma,\ ^{8}_{3}Li)\ ^{101}_{44}Rn$$

Secțiunea eficace a acestei ultime reacții este de ordinul unui microbarn (C. M i l l e r, G. C a m e r o n — 1950).

Dezintegrări prin electroni. Dezintegrările prin electroni pot fi obținute cu ajutorul unor electroni accelerați în betatron (1939). Astfel, cu

ajutorul unui fascicul de electroni cu energia de 1,72 MeV a fost dezintegrat beriliul; se expulzează un neutron şi se regăseşte electronul care a provocat dezintegrarea. Acesta nu face altceva decît să cedeze o parte din energia sa nucleului care devine instabil:

$$^{9}_{4}Be\ (e^-, ne^-)\ ^{8}_{4}Be.$$

Procese de acest tip ar avea loc şi în stele:

$$^{56}_{26}Fe + e^- \rightleftarrows ^{56}_{25}Mn + h\nu \tag{114}$$

Dezintegrări prin tritoni. Tritiul se obţine în reacţiile:

$$^{2}_{1}H\ (d,\ p)\ ^{3}_{1}H \text{ sau } ^{6}_{3}Li\ (n,\ \alpha)\ ^{3}_{1}H$$

Accelerat la 220 keV, tritiul se descompune astfel:

$$2\ T \rightarrow \alpha + 2n + 11{,}32\ MeV.$$

S-au observat mai multe tipuri de reacţii cu tritoni: (t, p), (t, d), (t, n), $(t, 2n)$, (t, α) şi $(t, ^{3}_{2}He)$, dintre care se redau:

$$^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H \tag{115}$$

$$^{16}_{8}O + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{18}_{9}F + ^{1}_{0}n \tag{116}$$

$$^{7}_{3}Li + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{6}_{2}He \tag{117}$$

Reacţii nucleare prin ioni grei acceleraţi. În ultimul timp s-au accelerat ioni de tipul $^{12}_{6}C^{6+}$ pînă la cîteva sute de MeV. Emulsiile fotografice corespunzătoare bombardării argintului şi bromului cu nuclee grele prezintă stele cu braţe diferite, ceea ce reprezintă o dezintegrare a acestora în mai multe fragmente. Frecvent ionii grei acceleraţi s-au folosit la sintetizarea unor elemente transuranice sau a unor elemente rare:

$$^{197}_{79}Au\ (^{12}_{6}C,\ 4n)\ ^{205}_{85}At,\quad ^{238}_{92}U\ (^{14}_{7}N,\ p\ 3\ n)\ ^{248}_{98}Cf.$$

Tipurile reacţiilor nucleare, indicate mai sus, sînt departe de a epuiza pe cele cunoscute. Dintre tipurile cunoscute se citează reacţiile: (γ, n), (n, γ), (n, p) $(n, 2n)$, $(n, 3n)$, (n, α), (p, γ), (p, n), (n, d), (p, α), (d, γ), (d, n), $(d, 2n)$ (d, p), (d, t), (d, α), $(d, n x)$, $(d, p x)$, (α, n), (α, p), (α, d), (n, n), (γ, γ), (e^-, e^-), $(\gamma, 3\alpha)$, (γ, d), $(\gamma, p, 3n)$, $(p, 2p)$, (N, α), $(C, 4n)$ etc. Aceste tipuri de reacţii arată că unul şi acelaşi element poate fi preparat prin mai multe metode:

$$^{4}_{2}He + ^{9}_{4}Be \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n \tag{118}$$

$$^{1}_{1}H + ^{11}_{5}B \rightarrow ^{12}_{6}C + \gamma \tag{119}$$

$$^{2}_{1}H + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He \tag{120}$$

$$^{2}_{1}H + ^{11}_{5}B \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n \tag{121}$$

În aceeaşi reacţie, de exemplu între particule α şi neutroni, se poate forma : (p, t, n), $(p, d, 2n)$, (d, t), $(2d, n)$, $(2p, 3n)$ sau $(^3\text{He}, 2n)$.

RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

După anul 1930 s-au efectuat o serie de reacţii nucleare spre a pune în evidenţă neutronul, descoperit de J. Chadwick (1932) şi pozitronul, descoperit de C. Anderson (1932). L. Curie şi F. Joliot (1934) au bombardat aluminiul cu raze α (din poloniu). Se degaja din reacţie un neutron şi un pozitron. Totodată se forma un atom de fosfor de masă necunoscută, masa pozitronului fiind neglijabilă. Cu acid clorhidric HCl se formează hidrogen fosforat PH_3 gazos. Fosforul continuă să emită pozitroni β şi după îndepărtarea sursei de raze α (timp de înjumătăţire 3 min şi 15 s). Fosforul respectiv era deci radioactiv. Au loc reacţiile :

$$^{27}_{13}\text{Al} + ^{4}_{2}\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^{1}_{0}n \qquad (122)$$

$$^{30}_{15}\text{P} \rightarrow ^{30}_{14}\text{Si} + ^{0}_{1}e \qquad (123)$$

Acest radiofosfor a fost separat şi astfel s-a descoperit radioactivitatea artificială (fig. 90). Ulterior numărul radioelementelor s-a înmulţit considerabil, iar aplicaţiile lor prezintă o importanţă deosebită. I Curie şi F. Joliot au sugerat că radioactivitatea artificială se poate obţine şi cu ajutorul altor particule : protoni, deutoni, neutroni. Radioactivitatea artificială prin bombardare cu particule se poate provoca la elemente uşoare :

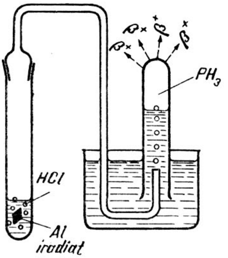


Fig. 90

$$^{25}_{12}\text{Mg} + ^{4}_{2}\text{He} \rightarrow ^{1}_{1}\text{H} + ^{28}_{13}\text{Al} \qquad (124)$$

$$^{28}_{13}\text{Al} \rightarrow ^{28}_{14}\text{Si} + ^{0}_{-1}e \qquad (125)$$

$$^{10}_{5}\text{B} + ^{4}_{2}\text{He} \rightarrow ^{13}_{7}\text{N} + ^{1}_{0}n \qquad (126)$$

$$^{13}_{7}\text{N} \rightarrow ^{13}_{6}\text{C} + ^{0}_{1}e \qquad (127)$$

Dezintegrările (p, n), (p, γ), (d, p), (d, α), $(d, n,)$ dau frecvent izotopi activi, pe cînd cele (p, d) şi (p, α) dau uzual izotopi stabili : $^{23}_{11}$Na (d, p) $^{24}_{11}$Na ; $^{32}_{16}$S (d, α) $^{30}_{15}$P ; $^{12}_{6}$C (p, γ) $^{13}_{7}$N. Radiosodiul degajă electroni (negatogen) iar celelalte două nuclee degajă pozitroni (pozitogen).

Majoritatea reacţiilor cu neutroni au fost descoperite de E. Fermi şi colaboratorii săi (1934 — 1935). Aceştia au folosit neutroni lenţi trecuţi

prin apă sau parafină. Se deosebesc următoarele tipuri de reacţii : (n, α), (n, γ), (n, p) şi $(n, 2n)$:

$$^{23}_{11}Na\ (n, p)\ ^{23}_{10}Ne\ ;\ ^{85}_{37}Rb\ (n, 2n)\ ^{84}_{37}Rb\ ;\ ^{40}_{18}Ar\ (n, \gamma)^{41}_{18}Ar\ .$$

Toate nucleele rezultate sînt negatogene. Radioactivitatea artificială poate fi produsă de radiaţiile γ cu energie de 17 MeV : $^{31}_{15}P\ (\gamma, n)^{30}_{15}P$. Radiofosforul este pozitogen trecînd în $^{30}_{14}Si$. Radiosodiul $^{24}_{11}Na$, negatogen $(_{-1}^{\ 0}e)$ şi gamagen (γ) apare în reacţia : $^{27}_{13}Al\ (n, \alpha)^{24}_{11}Na$.

Radiosulful $^{31}_{16}S$, pozitogen $(^{0}_{1}e)$ apare în reacţia: $^{28}_{14}Si\ (\alpha, n)\ ^{31}_{16}S$.

Radiosulful $^{35}_{16}S$, negatogen, apare în reacţia : $^{34}_{16}S\ (d, p)\ ^{35}_{16}S$ şi are timpul de înjumătăţire de 35 zile.

Radioclorul $^{38}_{17}Cl$, negatogen şi gamagen se formează în reacţia : $^{37}_{17}Cl\ (d, p)\ ^{38}_{17}Cl$.

Radiocalciul $^{45}_{20}Ca$, negatogen şi gamagen se formează în reacţia : $^{44}_{20}Ca\ (n, \gamma)\ ^{45}_{20}Ca$ şi are timpul de înjumătăţire de 180 zile.

Radiofierul $^{53}_{26}Fe$, $^{55}_{26}Fe$, pozitogeni, apar în reacţia : $^{50}_{24}Cr\ (\alpha, n)\ ^{53}_{26}Fe$.

Radiocarbonii $^{10}_{6}C$ şi $^{11}_{6}C$, pozitogeni, apar în reacţiile : $^{10}_{5}B\ (p, \gamma)\ ^{11}_{6}C$ şi $^{10}_{5}B\ (p, n)\ ^{10}_{6}C$. Radiocarbonul $^{14}_{6}C$, negatogen, care apare în reacţia : $^{11}_{5}B\ (\alpha, p)\ ^{14}_{6}C$ are un timp de înjumătăţire de 5688 de ani.

Radiooxigenul $^{15}_{8}O$, pozitogen, apare în reacţia : $^{14}_{7}N\ (d, n)\ ^{15}_{8}O$ şi radiooxigenul $^{19}_{8}O$, negatogen în reacţia : $^{19}_{9}F\ (n, p)\ ^{19}_{8}O$.

Radiohidrogenul $^{3}_{1}H$, negatogen, care apare în reacţia : $^{10}_{5}B\ (n, ^{8}_{4}Be)\ ^{3}_{1}H$ are un timp de înjumătăţire de 12,3 ani.

Sinteza unor elemente rare. Dezvoltarea metodelor de accelerare a particulelor elementare a permis sinteza chimică a elementelor cu numărul de ordine 43, 61, şi 85 nedescoperite în natură, avînd timpul de înjumătăţire foarte scurt. Se pare că urme de tehneţiu şi prometiu există în natură apărînd în fisiunea spontană sau sub acţiunea neutronilor cosmici asupra elementelor vecine. Prometiul nu există însă în cantităţi detectabile. Regula izobarilor şi structura nucleară în straturi admit că izotopii Tc $(Z = 43)$ şi Pm $(Z = 61)$ sînt nestabili. Toţi izotopii sînt radioactivi.

Tehneţiul. Tehneţiul (43) este un omolog al manganului. A fost preparat prin bombardarea unei plăci de molibden cu deutoni şi neutroni secundari din ciclotron. Izotopul $^{93}_{43}Tc$ este pozitogen : $^{94}_{42}Mo\ (d, n)\ ^{95}_{43}Tc$ şi $^{95}_{43}Tc \rightarrow ^{95}_{42}Mo + ^{0}_{1}e$.

El a fost descoperit şi numit techneţiu de C. Perrier şi E. Segrè, — 1937. Se cunosc 13 izotopi ai tehneţiului. Toţi se obţin prin bombardarea Mo, sau ca produşi în fisiunea nucleară : $^{96}_{42}Mo\ (d, e^-)\ ^{97}_{43}Tc$. Tehneţiul $^{93}_{43}Tc$ are un timp de înjumătăţire de $2{,}12 \cdot 10^5$ ani şi emite particule β^-. Izotopul $^{99}_{43}Tc$, are timpul de înjumătăţire de $2{,}6 \cdot 10^6$ ani. În fisiunea $^{235}_{92}U$ în reactorul nuclear, tehneţiul se produce cu un randament de 6,2% şi în cantitate de cîteva grame pe zi. K. Bainbridge, M. Goldhaber şi E. Wilson (1955) au preparat tehneţiul în stare metalică, măsurîndu-i şi timpul de înjumătăţire.

Prometiul (61). I. M a r i n s k i, L. G l e n d e n i n, C. L o r y e l l (1947) au identificat printre produşii de fisiune, izotopii cu masele 147 şi 149 ai elementului 61. Se cunosc 12 izotopi toţi emiţători β^-. Ei sînt produşi prin fisiune sau prin bombardamentul elementelor Nd şi Pr cu particule accelerate. Timpul de înjumătăţire cel mai lung îl are $^{145}_{61}Pm$ şi anume 18 ani. Acesta se transformă prin dezintegrare β^- în $^{145}_{62}Sm$.

$$^{145}_{60}Nd + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{145}_{61}Pm^* + 2\ ^{1}_{0}n \tag{128}$$

şi

$$^{145}_{61}Pm^* \rightarrow ^{145}_{62}Sm + ^{0}_{-1}e \tag{129}$$

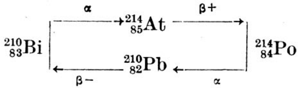
În reactoare se formează circa 1γ pe zi (G. S e a b o r g — 1948).

Astatinul (85). Primul său izotop a fost obţinut de E. S e g r è, D. C o r s o n, K. M a c k e n z i e (1940) prin reacţia executată în ciclotron: $^{209}_{83}Bi\ (\alpha,\ 2n)\ ^{211}_{85}At^*$. Astatinul trece în Bi prin dezintegrarea α şi în poloniu prin captură K:

$$^{214}_{85}At \xrightarrow{7,2\ h} ^{210}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \tag{130}$$

$$^{214}_{85}At \xrightarrow{K} ^{214}_{84}Po \tag{131}$$

Energia capturii K se determină din ciclul:



şi este 1,06 MeV. Astatiniul a fost obţinut în anul 1950 şi prin bombardarea aurului cu carbioni de mare energie:

$$^{197}_{79}Au\ (^{12}_{6}C,\ 4n)\ ^{205}_{85}At$$

Se pare că ia naştere şi în reacţia în care aurul este bombardat cu $^{14}_{7}N^{6+}$ (W. B u r c h a m — 1954):

$$^{197}_{79}Au\ (^{14}_{7}N\ ,\ pxn)\ ^{210-x}_{85}At \text{ cu } x = 3, 4, 5, 6, 7, 8$$

B. K o r l i k şi T. B e r n e r t (1943) au descoperit o bifurcaţie a radiului A, Th A şi Ac în familiile radioactive respective în care se formează izotopii $^{218}_{85}At$, $^{216}_{85}At$, $^{215}_{85}At$, rezultate încă discutabile. Franciul 223 suferă o bifurcaţie în care apare $^{219}_{85}At$. Se mai cunosc încă 15 alţi izotopi, deci în total 19 izotopi. Cercetările s-au făcut pe soluţii 10^{-15}M, prin tehnica antrenării. Cel mai lung timp de înjumătăţire îl are izotopul $^{210}_{85}At$ (8,3 h).

Elementele transuranice. Începînd cu lucrările lui E. Fermi (1934) de bombardare a uraniului cu neutroni lenți și rapizi, în urma unor serii de experiențe (O. Hahn, Liese Meitner, F. Strassmann 1936 — 1939, F. Joliot — Curie) în care s-a descoperit fisiunea nucleară s-a ajuns la concluzia existenței elementelor transuranice :

Neptuniul. Mulți cercetători au verificat ideile lui E. Fermi asupra absorbției neutronilor proveniți din ciclotron:

$$^{238}_{92}U\ (n,\ \gamma)\ ^{239}_{92}U^* \tag{132}$$

$$^{239}_{92}U^* \xrightarrow[23\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \tag{133}$$

Reacția a fost obținută de E. Mc. Millan și P. Abelson (1940) cu neutroni din ciclotron. Ultima reacție are loc și în reactor. O dată cu începerea funcționării „pilelor de uraniu" s-au folosit neutronii lenți, fapt care a permis prepararea unor cantități mai mari din acești izotopi. G. Seaborg, Mc. Millan, J. Kennedy, folosind deutoni accelerați în ciclotron, au obținut alți izotopi ai neptuniului (1946) :

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{238}_{93}Np + 2\ {}^{1}_{0}n \tag{134}$$

$$^{238}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu \tag{135}$$

În anul 1942 a fost preparat izotopul $^{237}_{93}$ Np prin reacția :

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{237}_{92}U + 2\ {}^{1}_{0}n \tag{136}$$

$$^{237}_{92}U \xrightarrow[6,8\ d]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np$$

Acest izotop face parte din seria radioactivă $4\ n + 1$. Se cunosc 11 izotopi ai neptuniului, heliogeni (care se dezintegrează cu emisie de particule α) sau negatogeni (β^-) și pozitogeni (β^+). Timpul de înjumătățire cel mai lung ($2,2 \cdot 10^6$ ani) aparține izotopului $^{237}_{93}$ Np.

Plutoniul. După descoperirea $^{239}_{93}$Np a fost pus în evidență în anul 1941, $^{239}_{94}$Pu. Izotopul $^{238}_{93}$Np trece prin dezintegrare β^- în izotopul $^{238}_{94}$Pu. Ambii izotopi sînt α radioactivi :

$$^{238}_{94}Pu \xrightarrow[92\ ani]{\alpha} {}^{234}_{92}U \tag{137}$$

$$^{239}_{94}Pu \xrightarrow[2,4 \cdot 10^4\ ani]{\alpha} {}^{235}_{92}U \tag{138}$$

Izotopul $^{239}_{94}$Pu este un combustibil pentru obținerea energiei nucleare, ceea ce a determinat prepararea sa în cantități mari. Se cunosc astăzi 14 izotopi ai plutoniului, timpul de înjumătățire cel mai lung avîndu-l

$^{244}_{94}Pu$ ($7,7 \cdot 10^7$ ani). Majoritatea acestor izotopi sînt heliogeni (α radioactivi), pozitogeni şi negatogeni.

Americiul. Primul izotop al americiului cu număr de masă 241 a fost descoperit în anul 1944 de G. Seaborg, R. James, L. Morgan, bombardînd uraniul cu helioni cu energie de 40 MeV:

$$^{238}_{92}U + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{241}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \tag{139}$$

şi

$$^{241}_{94}Pu \xrightarrow[10\ ani]{} ^{241}_{95}Am + ^{0}_{-1}e \tag{140}$$

Se mai poate prepara în reactor din plutoniu printr-o captură de neutroni. Au loc o serie de reacţii (n, γ), pînă cînd izotopul format are un exces prea mare de neutroni în raport cu protonii săi nucleari şi elimină, un electron, transformîndu-se în elementul următor ca număr de ordine:

$$^{239}_{94}Pu + 4\,^{1}_{0}n \rightarrow ^{243}_{94}Pu + 4\gamma \tag{141}$$

şi

$$^{243}_{94}Pu \xrightarrow[0{,}5\ h]{} ^{243}_{95}Am + ^{0}_{-1}e \tag{142}$$

Se cunosc 10 izotopi ai americiului heliogeni, pozitogeni şi negatogeni.

Curiul. G. Seaborg, R. James şi L. Morgan (1944) au descoperit curiul 242, bombardînd plutoniul cu particule α:

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n \tag{143}$$

şi

$$^{242}_{96}Cm \xrightarrow[150\ d]{} ^{238}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \tag{144}$$

Un alt izotop se poate prepara prin reacţia:

$$^{239}_{94}Pu\ (\alpha,\ 2n)\ ^{241}_{96}Cm\ .$$

Americiul $^{243}_{95}Am$, format în reactor din plutoniu prin reacţii (n, γ), se transformă în $^{244}_{96}Cm$:

$$^{243}_{95}Am + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{244}_{95}Am + \gamma \tag{145}$$

$$^{244}_{95}Am \xrightarrow[26\ min]{} ^{244}_{96}Cm + \beta^{-} \tag{146}$$

Se cunosc 10 izotopi ai curiului, unii heliogeni şi alţii pozitogeni. Curiul 246 are cel mai lung timp de înjumătăţire ($4 \cdot 10^4$ ani).

Berkeliul. Acest element a fost preparat de G. Seaborg, S. Thomson şi A. Giorso în anul 1949 prin reacţia:

$$^{241}_{95}Am\ (\alpha,\ 2n)\ ^{243}_{97}Bk\ .$$

Se cunosc şapte izotopi al berkeliului heliogeni, pozitogeni şi negatogeni, dintre care cel cu numărul de masă 249 are cel mai lung timp de înjumătăţire (1 an). Curiul $^{244}_{96}Cm$ provenit în reactor din plutoniu, prin americiu, suferă prin 5 capturi de neutroni, următoarele reacţii :

$$^{244}_{96}Cm + 5\ ^{1}_{0}n \rightarrow ^{249}_{96}Cm + 5\,\gamma \qquad (147)$$

$$^{249}_{96}Cm \xrightarrow[65\ min]{} ^{249}_{97}Bk + ^{\ 0}_{-1}e \qquad (148)$$

Californiul. În anul 1950, G. Seaborg, S. Thomson, A. Giorso şi K. Stree au obţinut elementul cu numărul de ordine 98 prin iradierea, în ciclotron, a curiului cu particule α de 35 MeV. Reacţia realizată este :

$$^{242}_{96}Cm\ \ (\alpha, 2n)\ ^{244}_{98}Cf$$

În anul 1951 s-au obţinut doi izotopi noi ai californiului prin bombardarea uraniului cu carbioni $^{12}_{6}C$ de mare energie :

$$^{238}_{92}U\ (^{12}_{6}C,\ \ 6n)\ ^{244}_{98}Cf \quad şi \quad ^{238}_{92}U\ \ (^{12}_{6}C,\ 4\,n)\ ^{246}_{98}Cf.$$

Se cunosc nouă izotopi ai californiului, cel cu număr de masă 249, avînd timpul de înjumătăţire cel mai lung (400 ani). Majoritatea se dezintegrează prin helioni, iar cel cu numărul de masă 254 fisionează spontan.

Einsteinul. A. Giorso, C. Rossi, B. Harvey şi S. Thomson (1954) bombardînd uraniul cu $^{14}_{7}N$ au obţinut elementul cu număr atomic 99 :

$$^{238}_{92}U\ \ (^{14}_{7}N,\ 6\ \ n)\ ^{246}_{99}E$$

Se cunosc şase izotopi heliogeni, pozitogeni sau negatogeni. Cel cu masa 254 are o perioadă mai mare de un an.

Fermiul. H. Atterling, W. Forshing, L. Hahn, L. Malamder şi B. Aström au obţinut fermiul în anul 1954 prin reacţia :

$$^{238}_{92}U\ \ (^{16}_{8}O,\ \ xn)\ ^{250}_{100}Fm$$

Se cunosc patru izotopi ai fermiului. Timpul de înjumătăţire este de ordinul orelor. Izotopul cu numărul de masă 256 fisionează spontan. Fermiul se mai obţine şi prin reacţia :

$$^{250}_{98}Cf\ \ (^{9}_{4}Be,\ \ \alpha\,3n)\ ^{252}_{100}Fm$$

În anul 1955 A. Giorso a detectat einsteiniul şi fermiul într-o probă de uraniu care a fost expusă unui flux neutronic foarte intens al unei explozii termonucleare. În acest caz, nuclizii de uraniu absorb pînă la circa 17 neutroni, dînd $^{253}_{92}U$ şi $^{255}_{92}U$ care prin dezintegrări β succesive dau $^{253}_{99}Es$ şi $^{255}_{100}Fm$. Pentru procesele de captură neutronică de tipul

(n, γ), urmată de emisie β^-, S e a b o r g a prevăzut în anul 1957 următoarea schemă (fig. 91) prin care se arată filiaţiile respective între californiu (98) şi lawrenciu (103).

Mendeleeviul. Grupul Seaborg, bombardînd în anul 1955 o ţintă de $^{253}_{99}Es$ ($10^9 - 10^{10}$ atomi) cu un fascicul intens (140 μ A/cm²) de helioni de 41 MeV a obţinut mendeleeviul:

$$^{253}_{99}E\ (\alpha,\ n)\ ^{256}_{101}Md$$

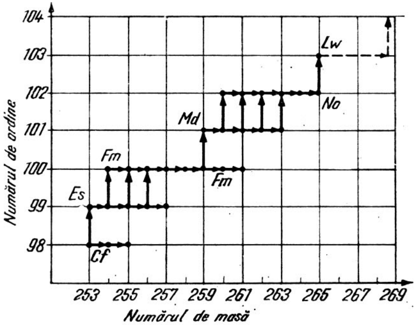


Fig. 91

Acesta, prin captură *K* se transformă în fermiu. Izotopul $^{256}_{101}Md$ este pozitogen cu timpul de înjumătăţire 0,5 h.

Nobeliul a fost obţinut prin reacţia:

$$_{96}Cm + {}^{12}_{6}C^{6+} \rightarrow {}_{102}No \tag{149}$$

Lawrenciul a fost obţinut prin reacţia

$$^{250}_{98}Cf + {}^{11}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lw + 4\,{}^{1}_{0}n \tag{150}$$

Elementul cu numărul de ordine 104 a fost anunţat.

Sinteza elementelor transuranice este legată de accelerarea unor particule de nuclee uşoare: $^{9}_{5}B$, $^{12}_{6}C$, $^{14}_{7}N$, $^{16}_{8}O$ cu care se bombardează nucleele grele. Se folosesc şi particule uşoare în fluxuri puternice.

În aceste reacţii se obţine o captură a unuia sau a mai multor asemenea particule. Elementele transuranice prezintă mai mulţi izotopi şi sînt nestabile (tabelul 52). Ele se dezintegrează, expulzînd particule α, β^-, $^{0}_{1}e$, sau fisionează. Timpii de înjumătăţire sînt din ce în ce mai scurţi, ceea ce explică lipsa în natură a elementelor transuranice. Pe măsura

creşterii numărului atomic, timpul de înjumătăţire al nucleelor elementelor noi descoperite scade. Nu se poate răspunde dacă elementele noi descoperite se vor opri la $Z = 118$, adică acolo unde se termină perioada a VII-a. Aceste elemente, începînd cu actiniul, formează o familie specială, complet asemănătoare lantanidelor. În acest sens, elementul nou anunţat $Z = 104$ este un omolog superior al hafniului.

Tabelul 52. **Izotopii unor elemente transuranice**

Masa	Berkeliu		Californiu		Einsteiniu		Fermiu	
243	4,6 h	α, e		α				
244	5 h	e	45 min					
245	4,9 d	α, e						
246	1,8 d	e	35,7 h	α	2 min	e		
247			2,6 h	e	7,3 min	α		
248		β^-	250 d	α				
249	1 a	α, β^-	400 a	α				
250	3,1 h	β	9,4 a	α			30 min	α
251			2,1 a	α				
252			$\sim$20 d	β^-				
253			85 d	fisiune	$>$2 a	α	3,2 h	α
254					36 h	β^-,e		
255					30 d	β^-	$\sim$16 h	α
256							$\sim$3 h	fisiune

Reacţii nucleare speciale. Fenomenul spalaţiei, fisiunea nucleară şi fuziunea nucleară sînt alte tipuri de reacţii nucleare.

Spalaţia. Nucleele bombardate cu proiectile de energie foarte mare (100 MeV) expulzează nucleoni (particule constituente ale nucleului) ca atare, nuclizii sau nucleul rezultat au o masă mult mai mică decît a celui bombardat (E. Seaborg — 1950). Fenomenul de emisie multiplă se numeşte *spalaţie*. Se admite că nucleonul incident, de energie mare, cu parcurs mediu mai mare decît dimensiunile nucleului, interacţionează cu nucleonii atomului bombardat cedîndu-le din energia sa şi provocîndu-le o ieşire în cascadă din nucleu. Pentru nucleoni incidenţi de mare energie, interacţiunile cu nucleonii nu produc captura nucleonului incident. Nucleul este deci transparent faţă de aceştia. Spalaţia cuprului $^{63}_{29}Cu$ cu neutroni cu energie de 370 MeV este dată în tabelul 53 (L. Marquez — 1952). Procesul spalaţiei se observă în emulsiile fotografice prin formarea unor ,,stele''. Spalaţia se realizează şi cu protoni de energie de 187 MeV — 2,2 GeV.

L. Marquez şi I. Perlman au bombardat aluminiu cu protoni de energie de 335 MeV şi au observat formarea $^{22}_{11}Na$, $^{24}_{11}Na$, $^{18}_{9}F$, $^{11}_{6}C$, $^{7}_{4}Be$ (1951). Bombardînd cuprul cu protoni cu energie de 2,2 GeV în cosmotron G. Friedlander (1954) a identificat circa 50 nuclizi. Radia-

Tabelul 53. **Spalația cuprului**

Produsul	Reacția	Secțiunea eficace σ mbarn	Produsul	Reacția	Secțiune eficace σ m barn
$^{45}_{22}Ti$	$(n,\ 3\alpha\ p6n)$	0,078	$^{58}_{27}Co$	$(n,\ \alpha\ 2n)$	49
$^{49}_{24}Cr$	$(n,\ 2\ \alpha\ p6n)$	0,35	$^{58}_{27}Co$	$(n,\ \alpha\ 2n)$	23,2
$^{51}_{25}Mn$	$(n,\ 2\ \alpha\ 5n)$	0,76	$^{61}_{27}Co$	$(n,\ 2pn)$	3,78
$^{52}_{25}Mn$	$(n,\ 2\ \alpha\ 4n)$	4,68	$^{57}_{28}Ni$	$(n,\ p6n)$	0,54
$^{56}_{25}Mn$	$(n,\ 2\ \alpha)$	2,81	$^{64}_{28}Ni$	$(n,\ p)$	0,88
$^{52}_{26}Fe$	$(n,\ \alpha\ p7n)$	0,134	$^{61}_{29}Cu$	$(n,\ 3n)$	15,1
$^{58}_{26}Fe$	$(n,\ \alpha\ pn)$	1,24	$^{62}_{29}Cu$	$(n,\ 2n)$	37,1
$^{59}_{26}Fe$	$(n,\ \alpha\ p)$	2,44	$^{64}_{29}Cu$	$(n,\ \gamma)$	56,6
$^{65}_{27}Co$	$(n,\ \alpha\ 5n)$	0,415			

țiile γ cu mare energie pot produce fenomenul spalației prin reacții de tipul $(\gamma,\ xn)$, $(\gamma,\ xp,\ yn)$, $(\gamma,\ x\alpha,\ yp)$ etc. S-au folosit raze X cu energie de circa 320 MeV. O reacție mai simplă este :

$$^{23}_{11}Na\ (\gamma,\ \alpha\ 2p)\ ^{17}_{7}N\ .$$

Energia necesară provocării spalației este mai mică la elementele mai grele decît la cele mijlocii din cauza instabilității lor (v. p. 316).

Fisiunea nucleară. E. Fermi (1934), bombardînd uraniul cu neutroni lenți a formulat ipoteza formării elementului cu Z 93 și a elementului cu z 94 explicînd fenomenul printr-o captură de neutroni urmată de emisie β^-. I. Curie și P. Savitch (1937) au indentificat printre produsele presupuse „transuranice'' un alt element cu proprietăți asemănătoare lantanului. O. Hahn și F. Strasmann (1938 – 1939) au arătat că prin captura neutronică a uraniului se produce un element care nu se poate separa de Ba. L. Meitner și O. Frisch (1939) au admis ruptura uraniului în două fragmente de masă aproximativ egală. Una dintre multiplele posibilități de fisiune a uraniului se poate reprezenta schematic ca în fig. 92.

Lucrările lui J. Curie, E. Fermi și L. Szilard au arătat că uraniul $^{235}_{92}U$ captează un neutron, spărgîndu-se în două elemente de masă mijlocie. Fisiunea este însoțită de eliminarea a 2—3 neutroni. Acești neutroni ar putea cauza la rîndul lor fisiunea altor nuclee de uraniu. Procesul ar continua ca o reacție în lanț analogă arderilor și exploziilor. E. Fermi și L. Szilard, au realizat, la Chicago, prima pilă (v. p. 292) în care reacția în lanț era controlată. Întrucît neutronii de fisiune trebuie încetiniți spre a fi captați de $^{235}_{92}U$, este indispensabil un

moderator sau încetinitor de electroni. În pila de la Chicago s-a folosit ca moderator grafitul. N. B o h r (1939), J. W h e e l e r și I. I. F r e n c k e l, pornind de la modelul de nucleu asemănător picăturii de lichid, au admis că particula captată formează un nucleu compus, analog complexului activat din cinetica chimică, cu viață medie de circa 10^{-14} s. Energia

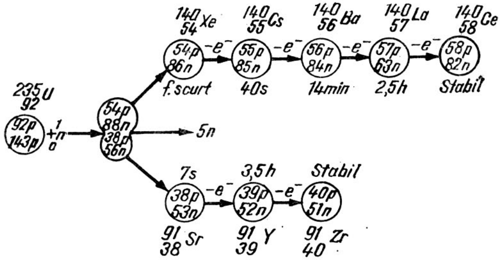


Fig. 92

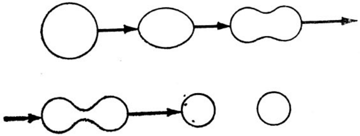


Fig. 93

adusă de particula captată se poate concentra datorită unor fluctuații locale pe un nucleon care este expulzat. Fluctuațiile mari, interne, provoacă un dezechilibru al sarcinilor și o creștere a repulsiilor electrostatice între protoni; deformarea poate duce la ruptura nucleului, la fisiune (fig. 93).

L. M e i t n e r a explicat formarea celor două fragmente astfel: nucleul fiind aranjat în straturi (v. Structura nucleului p. 309) se constată că printre straturile stabile sînt și cele care conțin 50 și 82 nucleoni. ${}^{236}_{92}U$ format prin captarea unui neutron conține 144 neutroni (mai mare decît $50 + 82 = 132$) ce pot fi distribuiți celor două grupe. Fiecare grupă primește jumătatea din exces și se formează două nuclee cu 55 și 87 neutroni. În acest proces se ține seama de eliminarea a doi neutroni. Dacă și cei 92 protoni se distribuie în același raport se formează nuclee cu numere de masă $(55 + 36) = 91$ și $(87 + 56) = 143$. Ele sînt în raportul aproximativ 2/3, care se constată experimental. Faptul este un argument pentru structura nucleului în straturi.

În teoria modelului picăturii de lichid s-au putut calcula energiile de excitare necesare pentru a produce ruptura. Calculul arată că un neutron lent poate provoca ruptura $^{235}_{92}U$ şi nu poate provoca fisiunea $^{238}_{92}U$. Teoria prevede probabilitatea rupturii pentru diferite nuclee şi a dezexcitării prin alte procese. Nu prevede însă asimetria fisiunii (explicată apoi prin efect tunel), începutul fisiunii, pragul energiei particulei incidente la care începe fisiunea etc.

Uraniul natural este amestecul izotopilor $^{234}_{92}U$ (0,006 %), $^{235}_{92}U$ (0,712 % şi $^{238}_{92}U$ (99,282 %). Se găseşte în Canada, Congo, S.U.A., Australia şi Africa de Sud.

Sub acţiunea neutronilor lenţi (termici) $^{238}_{92}U$ captează neutroni şi suferă următoarele transformări:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow \beta\, ^{239}_{93}Np + \beta^- \qquad (151)$$

$$^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3 \text{ zile}]{} ^{239}_{94}Pu + \beta^-$$

Izotopul $^{35}_{92}U$ suferă o fisiune nucleară de tipul:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow A + B + x\, ^{1}_{0}n \qquad (152)$$

unde $x \approx 2$, 4, 6.

Fragmentele de nuclee A, B de masă comparabilă, sînt foarte diverse: $^{95}_{40}Zr$ (6,4 %) $^{99}_{43}Tc$ şi $^{137}_{55}Cs$ (6,2 %); $^{90}_{38}Sr$ şi $^{144}_{58}Ce$ (5,3 %), $^{147}_{61}Pm$ (2,6 %), $^{106}_{44}Ru$ (0,5 %) etc.

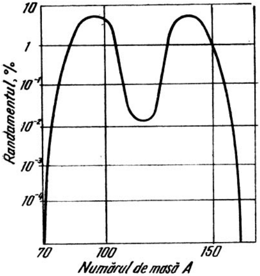


Fig. 94

S-au identificat peste 200 de nuclizi care provin din $^{235}_{92}U$ cu Z 30—63 şi cu numărul de masă 72—162. Curba repartiţiei randamentului produşilor de fisiune după masele lor, pentru nucleele fisionabile ($^{235}_{92}U$, $^{238}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$, $^{233}_{92}U$, $^{237}_{93}Np$, $^{241}_{94}Pu$, $^{241}_{95}Am$, $^{242}_{95}Am$) are aspectul din fig. 94.

Nuclizii instabili formaţi, suferă transformări β^-.

Fisiunea este însoţită de o mare eliberare de energie, care corespunde micşorării masei de repaus. Aceasta se ridică la circa 200 MeV pentru un atom fisionat (R. Hendersohn — 1940) şi se transformă în special, în căldură. Fisiunea unui kilogram de $^{235}_{92}U$ pune în libertate o energie de:

$$\frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1000 \cdot 200}{235} = 5,1 \cdot 10^{26} \text{ MeV}.$$

În calorii, aceasta înseamnă $2 \cdot 10^{13}$, ceea ce este echivalent cu energia obținută prin arderea a 2500 t de huilă.

În reacția de captare a unui neutron de către nucleul de uraniu, energia sa de excitare este echivalentă cu defectul de masă (v. p. 316) de 0,0069 uam :

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{236}_{92}U \tag{153}$$

adică 235,04393 + 1,00866 — 236,04573 = 0,0069 uam. Acest defect de masă corespunde unei energii de 6,4 MeV, excitație suficientă pentru a învinge pragul de energie al fisiunii. În reacția :

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \tag{154}$$

captura neutronului produce un defect de masă care corespunde la o energie de 4,8 MeV, insuficientă pentru a provoca ruptura. Cu neutroni de 1,6 MeV (rapizi) această energie devine 4,8 + 1,6 = 6,4 MeV fisiunea are loc.

În cazul $^{235}_{92}U$, secțiunea eficace pentru neutronii termici corespunzătoare fisiunii este de 595 barn, și pentru captură 698 barn, iar în cazul uraniului natural este 4,2 respectiv 3,5 barn. Izotopii $^{238}_{92}U$, $^{234}_{92}U$, $^{232}_{90}Th$, $^{231}_{91}Pa$, $^{237}_{93}Np$ suferă fisiune numai prin acțiunea neutronilor rapizi. Pentru $^{238}_{92}U$, aceasta începe cînd neutronii au 0,92 MeV. Fisiunea se poate provoca și cu raze α, deutoni, protoni, ioni $^{12}_{6}C^{6+}$, mezoni π^-, μ^-, raze γ, avînd anumite energii. Secțiunea eficace nu depășește 1—2 barn. Distribuția produsilor de fisiune în funcție de masă devine simetrică pe măsura creșterii energiei particulelor incidente (fig. 95) Perioadele fisiunii nucleelor naturale sînt de peste 10^{15} ani. Fenomenul este slab. Perioadele scad cu creșterea lui Z.

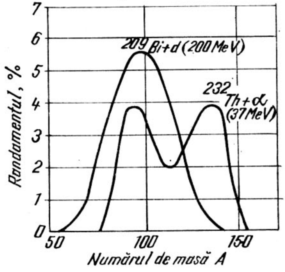


Fig. 95

Altă sursă de energie nucleară este izotopul $^{233}_{92}U$ care provine din Th, în urma capturii unui neutron lent prin reacțiile : $^{232}_{90}Th\ (n,\ 2\beta^-)^{233}_{92}U$.

Reacții nucleare în lanț. În procesul de fisiune, din fiecare atom $^{235}_{92}U$ apar 2—3 neutroni, care la rîndul lor pot provoca alte fisiuni. Datorită multiplicării procesului are loc o reacție în lanț, o desfășurare a procesului în avalanșă, o explozie. Se numește *factor de multiplicare* raportul dintre numărul neutronilor utilizabili pentru fisiune în cele două generații succesive. Ca reacția în lanț să aibă loc trebuie ca acest factor să fie mai mare decît unitatea. Admițînd viteza neutronilor $v = 10^9$ cm/s (viteza agitației

termice este 10^5 cm/s) şi un drum liber mijlociu de 10 cm, înseamnă că fiecare neutron parcurge cei 10 cm în 10^{-8} s. Luînd factorul de multiplicare 2, urmează ordinea de fisiune succesivă 1, 2, 4, 8, 16 ... În a 100-a generaţie fisionează 2^{100} adică circa 10^{30} nuclee. Aceasta se petrece în timpul $100 \cdot 10^{-8} = 10^{-6}$ s. Întrucît 1 kg $^{235}_{92}U$ conţine circa $2 \cdot 10^{24}$ nuclee, înseamnă că 1 kg uraniu poate fi fisionat în mai puţin de o milionime de secundă. Datele de mai sus corespund situaţiei din bomba atomică.

Fisiunea este împiedicată de faptul că secţiunea eficace a $^{235}_{92}U$ nu este prea mare, şi de faptul că este conţinut numai în proporţie de 1/139 în uraniul natural. Un număr de neutroni scapă afară din material fără a se ciocni de un nucleu. $^{238}_{92}U$ absoarbe şi el un număr mic de neutroni, impurităţile captează şi ele neutroni. Pentru evitarea acestor inconveniente, se separă $^{235}_{92}U$ sau se încetinesc neutronii cu ajutorul moderatorilor (apă grea, grafit, beriliu), spre a nu fi absorbiţi de $^{238}_{92}U$. Ciocnirile elastice cu moderatorii le micşorează energia. Masa pentru care factorul de multiplicare este 1 se numeşte *masă critică*. Masa critică este 2—3 kg pentru $^{235}_{92}U$ şi cîteva tone pentru cel natural. Pentru a micşora pierderile de neutroni se folosesc în prezent reflectori de neutroni, constituiţi din grafit, BeO, D_2O.

R e a c t o a r e n u c l e a r e. Fisiunea controlată are loc în reactoarele nucleare numite şi pile nucleare. Aceste instalaţii se folosesc la obţinerea unor elemente transuranice, a unor izotopi radioactivi, a plutoniului, ca material fisionabil pentru producerea de energie utilizată în diferite domenii ale tehnicii. Interacţiunea neutronilor cu nucleele de uraniu este un proces de difuziune elastică şi difuziune neelastică. Cînd difuziunea este neelastică, după cîteva ciocniri, neutronul va avea o energie şi o viteză mică, astfel încît el nu mai poate provoca fisiunea nucleelor de uraniu $^{238}_{92}U$. La început, difuziunea este neelastică, neutronii pierd o mare cantitate de energie (de la cîţiva MeV la circa 100 000 eV, după care difuziunea devine elastică şi neutronii pierd energie în cantităţi mai mici. Neutronii ajung să aibă energii de ordinul energiei agitaţiei termice, $E_{ter} \approx 0{,}025$ eV. Pentru ca un neutron să treacă de la energia de circa 1,75 MeV pînă la cea termică sînt necesare aproximativ 2 000 ciocniri.

Izotopul $^{235}_{92}U$ fisionează cu neutroni avînd energia de circa 0,025MeV care posedă o viteză de translaţie de circa 2200 m/s. Uraniul $^{238}_{92}U$captează preferenţial neutroni cu energie de circa 25 eV (care provin din fisiunea $^{235}_{92}U$) şi se transformă în $^{239}_{92}U$ apoi, prin radiaţie, în neptuniu şi apoi în plutoniu. În procesul de captură şi radiaţie se pierd neutroni pentru desfăşurarea reacţiei în lanţ. $^{235}_{92}U$ are o secţiune eficace de captură prin rezonanţă mare ($\sigma = 23\ 000$ barn), nivelul de rezonanţă al capturii fiind larg şi situat în jurul a 7 eV. Cînd energia totală a neutronului este egală cu energia de excitare a nucleului, captura este foarte eficace (captură prin rezonanţă). Este puţin probabil ca tocmai cînd neutronul are această

energie să fie capturat (fig. 96). Deci este necesară micşorarea vitezei neutronilor sub această valoare folosind moderatori.

Moderatorii constau din substanţe cu nuclee uşoare, care încetinesc neutronii de fisiune, astfel încît aceştia să aibă o energie mai mică decît cea de rezonanţă, înainte de a interacţiona cu $^{238}_{92}U$. Deoarece deuteriul are secţiunea eficace de captură a neutronilor mică este folosit ca moderator (sub formă de D_2O). Se foloseşte carbonul, mai puţin eficace decît deuteriul, însă mai ieftin şi mai accesibil. În tabelul 54 se prezintă numărul de ciocniri pe care trebuie să le sufere un neutron pentru a trece de la energia de 1,75 MeV la 0,025 eV.

Tabelul 54. **Ciocnirile unui neutron**

Moderatorul	^1_1H	^2_1D	^4_2He	^9_4Be	$^{12}_6C$	$^{16}_8O$	$^{238}_{92}U$
Numărul de ciocniri	18	24	41	50	110	145	2100

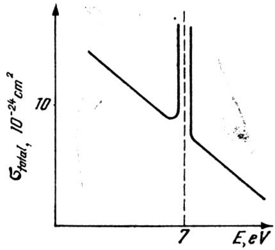


Fig. 96

Numărul neutronilor care părăsesc pila este proporţional cu suprafaţa ei, pe cînd al celor care apar este proporţional cu volumul ei. La anumite dimensiuni, numărul de neutroni care părăsesc pila este egal cu al celor ce apar în fisiune. Factorul de multiplicare K este dat de relaţia :

$$K = \frac{n\,(\text{formaţi}) - n\,(\text{pierduţi})}{n\,(\text{utilizaţi})} \tag{155}$$

Cînd $K < 1$, reacţia se stinge, cînd $K = 1$, reacţia decurge cu viteză constantă şi cînd $K > 1$, condiţia de avalanşă este îndeplinită şi materialul explodează. Dimensiunile critice ale unei pile de formă cubică sînt date de relaţia :

$$D = l/\sqrt{K - 1} \tag{156}$$

unde D este dimensiunea unei laturi, iar l este drumul liber mijlociu al neutronului în mediul multiplicator, de la formare, prin fisiune, pînă la captură.

Pila (fig. 97) este formată din materialul fisionabil sub formă de metal sau UO_2, din moderator şi reflector. Blocurile de grafit alternează cu blocuri sau bare de metal de unde numele de pile (teanc). În locul grafitului se poate utiliza apă grea. Dimensiunile pilei se calculează astfel încît factorul de multiplicare să fie cu circa 20 % mai mare, din cauza fluctuaţiilor şi pentru siguranţa funcţionării. Reacţia în lanţ se controlează introducînd bare de aliaje cu bor, cadmiu sau hafniu, cu secţiuni eficace foarte mari pentru captarea neutronilor termici. Controlul este automatizat.

Cînd factorul de multiplicare depăşeşte valoarea limită, barele intră în reactor. O manta de grafit care acţionează ca reflector respinge neutronii spre interior. O cameră de ionizare măsoară densitatea fluxului de neutroni şi comandă mecanismul de deplasare a barelor. Amorsarea se produce spontan, fără o sursă specială de neutroni care apar din radiaţia cosmică

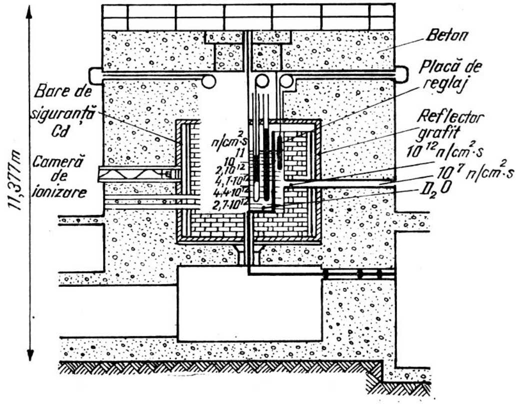


Fig. 97

sau din reacţii secundare ale combustibilului nuclear. Un înveliş de beton de cîţiva metri protejează personalul de radiaţii şi de neutroni. În peretele reactorului sînt orificii în care se introduc sonde de măsurat şi materiale ce trebuie expuse fluxului de neutroni pentru cercetări. Izotopii care se formează în fisiunea uraniului şi plutoniului sînt radioactivi. Radiaţiile γ şi β ale radioelementelor produse de 1 kg de uraniu sînt echivalente cu cele produse de circa 1000 t radiu. Cînd uraniul s-a îmbogăţit cu circa 0,1 % plutoniu, barele se scot, se prelucrează în instalaţii subterane şi apoi uraniul sau plutoniul pot fi introduşi din nou în reactor. Trebuie respectate condiţiile de temperatură, barele de uraniu se lungesc la cald, aluminiul se topeşte uşor, grafitul se umflă sub acţiunea neutronilor. Puterea reactoarelor este definită de numărul fisiunilor în unitatea de timp. S-a calculat că la $3{,}1 \cdot 10^7$ fisiuni/s se obţine o putere de 1 kW. Primele reactoare foloseau o cantitate mare de uraniu (circa 40 t); la cele de astăzi s-a redus cantitatea la tone sau la kilograme, mărindu-se randamentul.

Reactoarele uzuale (convertoare) transformă $^{235}_{92}U$ în $^{239}_{94}Pu$ fisionabil. Ele produc mai puţin plutoniu decît $^{235}_{92}U$ consumat. Astăzi se construiesc

reactoare cu neutroni repezi numite „breeder“ sau supraregeneratoare care transformă treptat tot $^{238}_{92}U$ în combustibil nuclear (J. Holmes ş.a. — 1954).

Utilizarea fisiunii nucleare. Combustia unui gram de uraniu natural cu neutroni lenţi, deci fisiunea numai a $^{235}_{92}U$ produce o putere de 160 kWh. Fisiunea unui gram de $^{238}_{92}U$ cu neutroni rapizi produce 11 250 kWh (dacă randamentul este 50 %), ceea ce este echivalent cu 1,4 t cărbune. În U.R.S.S. (iunie 1954) s-a construit prima centrală electrică de 30 000 kW cu un flux de $5 \cdot 10^{13}$ neutroni/ $cm^2 \cdot s$. Principiul de funcţionare constă în circulaţia apei de răcire în două circuite. Unul, în care apa sub presiune la 100 atm şi la 260—270°C circulă prin reactorul *1* şi prin nişte schimbătoare de căldură *2*. În schimbătoare se cedează căldura circuitului doi *12*, în care apa este transformată în vapori care acţionează un turbogenerator *3* (fig. 98). Primul circuit *11* este alimentat cu

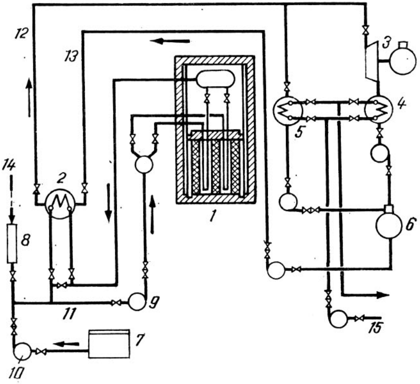


Fig. 98

apă din rezervorul *7* cu ajutorul unor pompe *9*, *10* şi prin intermediul unui compensator de volum *8* acţionat de aer comprimat *14*. În circuitul doi *12* se găsesc condensatoarele *4*, *5*, vasul de dezaerare *6* şi o serie de pompe. Prin intermediul pompei *15* intră apa de răcire. Puterea termică P_t a unui reactor, în megawaţi, este dată de relaţia :

$$P_t = \frac{m\,\Phi_m}{2{,}2 \cdot 10^{13}}\ [\mathrm{MW}] \qquad (157)$$

unde m este masa de material fisionabil şi Φ_m — fluxul mediu.

Indicatori radioactivi. Radionuclizii furnizaţi astăzi de reactoarele nucleare prezintă importanţă în fizică, chimie, biologie, medicină şi în tehnică. Izotopii radioactivi sînt izotopi ai nucleelor naturale sau artificiale care devin radioactivi prin iradiere cu neutroni emişi în fisiune sau pot fi extraşi din produsele de fisiune ale reactoarelor. Radiaţiile produşilor izolaţi se folosesc ca surse de ionizare pentru a activa substanţe sau tuburi fosforescente, pentru radiografia sau autoradiografia metalelor, polimerizarea compuşilor organici în vederea fabricării materialelor plastice, producţia de forţă electromotoare, pile electrice, oxidare, halogenare, sterilizarea produselor alimentare, farmaceutice, medicinale etc. Radiobiologia, roentgenterapia, curieterapia, autoradiografia (metodă fotografică pentru a localiza poloniul în organism) sînt domenii de mare interes.

Atomii izotopilor radioactivi care nu se deosebesc mult din punct de vedere fizico-chimic de cei inactivi sînt „marcaţi" prin radioactivitatea lor. Indicatorii radioactivi — atomii marcaţi (sau trasorii) — sînt urme de izotopi radioactivi detectabili după radiaţiile lor, care se adaugă la compuşii chimici ai aceluiaşi element.

Dintre izotopii radioactivi, o mare importanţă prezintă $^{60}_{27}Co$, deoarece are timpul de înjumătăţire de 5,3 ani şi emite raze γ de circa 2,3 MeV. Se folosesc surse de $^{60}_{27}Co$ pentru tratamentul cancerului (fiind mai ieftin decît radiul) şi în provocarea de mutaţii în genele unor plante în agricultură. P. şi M. Curie au observat ozonizarea aerului. P. Curie şi A. Debierne (1901) au constatat că soluţiile de radiu degajă oxigen şi hidrogen (radiofiza apei) etc.

Chimia atomilor calzi a fost dezvoltată prin descoperirea lui L. Szilard şi T. Chalmers (1934). Ei au separat radioiodul din iodura de etil inactivă, după iradiere cu neutroni. Cînd un atom dintr-o moleculă captează un neutron şi devine emiţător γ, atunci emisia fotonului este însoţită de un recul Compton, pe care îl suferă atomul radioactiv. Energia de recul produce disocieri ale moleculei, ruperea legăturilor chimice. Un foton de 5 MeV are o energie de recul de 3 860 kcal/mol, adică mai mare de cîteva zeci de ori decît cea necesară pentru a rupe orice legătură chimică (efect Szilard — Chalmers). Efectul este important la molecule organice, la ioni complecşi stabili şi la anioni oxigenaţi. Cloraţii, bromaţii şi iodaţii se reduc prin efect Szilard la Cl^-, Br^- şi I^-. Iradierea $(NO_3)_3\ [Co(NH_3)_6]$ în soluţie apoasă şi extragerea radiocobaltului cu hidroxid, are loc total. Iradiind soluţiile de acid arsenos se observă că radioarsenul produs se găseşte 85% trivalent şi 15% ca AsO_4^{3-}. Efectul reculului se poate studia într-o serie de reacţii (n, γ), (γ, n), (n, p), (n, α), (p, n), (p, α), (d, α) etc. Produşii care apar la ruperea legăturilor se pot studia şi uneori separa.

Izotopii stabili sau radioactivi prezintă aceleaşi proprietăţi fizico-chimice. Se pot folosi ca atomi marcaţi izotopii stabili cu masă diferită de cea a constituentului principal (hidrogenul, carbonul etc.). Cînd atomul marcat este un izotop radioactiv, metoda este de o sensibilitate şi speci-

ficitate incomparabil mai bună. Prin aceste metode se pot pune în evidență circa 10^{-19} g, adică cîteva zeci de mii de atomi.

Marcarea moleculelor se face prin schimb izotopic sau prin sinteze. Introducerea $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$, $^{14}_{6}C$, $^{15}_{7}N$, $^{32}_{15}P$, $^{35}_{16}S$ etc. în moleculele organice se face prin reacții potrivit alese. Astfel, de exemplu, acidul acetic dublu marcat prin $^{14}_{6}C$ se obține plecînd de la $Ba^{14}_{6}CO_3$

$$Ba\,^{14}_{6}CO_3 \xrightarrow{Mg+H_2} Ba\,^{14}_{6}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}_{6}C_2H_2 \xrightarrow{KOH} {}^{14}_{6}CH_3\,{}^{14}_{6}COOH \qquad (158)$$

Schimbul de izotopi elucidează probleme cum ar fi cele de legătură chimică, structură sau mecanism de reacție. Schimbul cu transferul oxigenului marcat $^{18}_{8}O$, a fost amplu studiat. În cazul acizilor oxigenați el este mai rapid, pe măsură ce atomul central are o electronegativitate mai mică. El pare a fi legat de stabilitatea edificiului molecular.

S-a stabilit că oxigenul eliberat în fotosinteză provine de la apă și nu de la CO_2. Aceasta s-a dovedit (S. Ruben și colab. — 1941) analizînd izotopic oxigenul degajat folosind apă sau CO_2 marcat.

J. Wilson (1938) a sintetizat acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$ condensînd $H_3^*PO_4$ ce conține fosfor marcat, cu H_3PO_3 ce conține fosfor inactiv. Hidrolizînd compusul și separînd produșii, a stabilit că toată activitatea este concentrată în fosfat, ceea ce arată că în acidul hipofosforic atomii de fosfor nu sînt echivalenți :

$$H_4^*P_2O_6 + H_2O \longrightarrow H_3^*PO_4 + H_3PO_3 \qquad (159)$$

Folosind acid fosforos ce conține fosfor activ $H_3^*PO_3$ și acid metafosforic HPO_3 se prepară acid hipofosforic pe altă cale. Descompunînd hidrolitic acidul hipofosforic se observă că fosforul activ se găsește numai în $H_3^*PO_3$, ceea ce pledează pentru un rol diferit al acidului metafosforic și al acidului fosforos în moleculă. Se pot atribui acidului hipofosforic formulele : $(HO)_2OP - PO(OH)_2$ (simetrică) și $(HO)_2P - O - PO(OH)_2$ (asimetrică). Rezultatele de mai sus sînt argumente pentru structura asimetrică.

J. Kummer (1947) a descompus termic azotatul de amoniu avînd azotul amoniacal marcat $^{15}_{7}N$:

$$^{*}NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O \qquad (160)$$

Analiza izotopică a N_2O la spectrometrul de masă sau spectrul în infraroșu au dus la concluzia că N_2O are compoziția $^{15}_{7}N\,^{14}_{7}NO$, ceea ce dovedește că în procesul disocierii $^{14}_{7}N$ din ionul azotat rămîne legat de un oxigen; altfel s-ar fi format și moleculele $^{14}_{7}N^{15}_{7}NO$, $^{15}_{7}N\,^{15}_{7}NO$.

Reducerea CO_2 pe o suprafață de grafit, s-a studiat cu $^{14}_{6}C$ la temperaturi de peste 700°C. Procesul se produce în două etape. Molecula CO_2 reacționează rapid cu suprafața carbonului cedîndu-i un atom de oxigen și eliberînd o moleculă de CO; apoi, printr-un proces lent se eliberează a doua moleculă CO.

C. Hevesy, începînd din anul 1921, a folosit indicatorii radioactivi în biologie. A. Lacassagne şi J. Lattés a injectat animalele cu substanţe cu o moleculă marcată cu un indicator radioactiv şi după sacrificarea animalului, preparate histologice din diferite organe, puse pe o placă fotografică pe care a developat-o au arătat prezenţa indicatorilor în diverse organe. Dînd unei plante radiofosfor sub formă de fosfat activ, s-a putut constata că fosforul se găseşte în frunze vechi sau noi, pe cînd azotul nu circulă decît atunci cînd planta este tînără. Cu ajutorul radiocalciului s-a constatat că scheletul foetal nu acceptă calciu de la cel matern decît în ultimele zile înainte de naştere.

R. Schoenheimer (1935 — 1942) a studiat o serie de metabolisme cu izotopi stabili. O menţiune specială se face pentru $^{14}_{6}C$. Acesta se formează în reactor prin reacţia: $^{13}_{7}N\ (n,\ \beta^-)\ ^{14}_{6}C$. Apoi se transformă conform reacţiei:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^- \qquad (161)$$

cu timp de înjumătăţire de 5568 ani. Se formează şi prin acţiunea radiaţiei cosmice asupra azotului atmosferic. Deci se găseşte sub formă de urme şi în CO_2 atmosferic. Plantele şi animalele îl folosesc cît trăiesc. La moarte încetează asimilaţia, $^{14}_{6}C$ se dezintegrează cu timpul de înjumătăţire de mai sus. Măsurînd activitatea β^- a unor lemne vechi, case etc. şi comparînd-o cu a celor vii se poate stabili vechimea primelor.

Aplicaţii ale izotopilor radioactivi în tehnică. Razele emise de izotopii radioactivi fiind foarte puternice se folosesc la detectarea defectelor în materiale (defectoscopia gama). Dacă segmenţii unui piston sînt iradiaţi cu neutroni, spre a se forma puţin radiofier, sau li se adaugă la fabricare puţin $^{60}_{27}Co$, cercetînd activitatea uleiului de ungere se poate aprecia uzura lor. Se pot măsura grosimi cu precizie de 1 mμ trecînd lama respectivă între sursa de raze γ şi un aparat de măsurat şi observînd abaterile. Cu ajutorul unor sonde se pot măsura densităţile straturilor de pămînt la diferite adîncimi (carotajul cu raze γ, neutronic). Se folosesc indicatori radioactivi în prospecţiunile petroliere, pentru detectarea deplasării petrolului în golurile subterane etc. În hidrologie se folosesc pentru a deduce deplasările rîurilor subterane.

Reacţii termonucleare. Condensarea diferiţilor izotopi ai hidrogenului H, D, T, însoţită întotdeauna de o variaţie a masei de repaus, este un proces exoenergetic. De exemplu:

$$^{1}_{1}H + {}^{3}_{1}T = {}^{4}_{2}He + 19{,}8\ \text{MeV} \qquad (162)$$

şi

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D = {}^{4}_{2}He + 23{,}83\ \text{MeV} \qquad (163)$$

Secţiunile eficace pentru astfel de procese devin măsurabile pentru energii de ordinul zecilor de keV ale deutonilor, de exemplu. Temperaturi

înalte şi reacţii termonucleare se pare că se produc în stele. Aceste reacţii sînt sursa energiei unor stele şi a soarelui. În centrul acestuia s-a evaluat o temperatură de $2 \cdot 10^7$ °C, constantă de miliarde de ani. Energia sa se consideră că provine din două lanţuri de reacţii: lanţul proton-proton (H. Bethe şi C. Critchfield — 1938) şi ciclul carbon-azot (C. Weizsäcker — 1939, H. Bethe — 1939).

Ciclul proton-proton. În aceste reacţii carbonul are rolul de catalizator:

$$^1_1H + ^1_1H = ^2_1D + ^0_1e \tag{164}$$

$$^2_1D + ^1_1H = ^3_2He + \gamma \tag{165}$$

$$^3_2He + ^1_1H = ^4_2He + ^0_1e \tag{166}$$

Suma lor este:

$$4^1_1H = ^4_2He + 2^0_1e + 26 \text{ MeV} \tag{167}$$

Viaţa medie a primei reacţii se calculează la $7 \cdot 10^9 - 1{,}5 \cdot 10^{10}$ ani, valoare comparabilă cu vîrsta soarelui.

S-au scris şi alte reacţii ca de exemplu:

$$^3_2He + ^3_2He = ^4_2He + 2\,^1_1H \tag{168}$$

Protonii eliberaţi reintră în ciclul de reacţii.

Ciclul carbon-azot este: $^{12}_6C$ (p, γ) $^{13}_7N^*$ ($2{,}5 \cdot 10^6$ ani); $^{13}_7N^* = ^{13}_6C + ^0_1e$ (9,9 min); $^{13}_6C$ (p, γ) $^{14}_7N$ ($5 \cdot 10^4$ ani); $^{14}_7N$ (p, γ) $^{15}_8O^*$ ($4 \cdot 10^6$ ani); $^{15}_8O^* = ^{15}_7N + ^0_1e$ (22 min); $^{15}_7N$ (p, α) $^{12}_6C$ (20 ani). Suma lor este:

$$4\,^1_1H = ^4_2He + 2^0_1e + 26 \text{ MeV} \tag{169}$$

După transformarea hidrogenului, stelele se condensează, temperatura lor centrală creşte, au loc alte reacţii:

$$^4_2He + ^4_2He = ^8_4Be - 0{,}097 \text{ MeV} \tag{170}$$

şi apoi

$$^8_4Be + ^4_2He = ^{12}_6C + 7{,}4 \text{ MeV}. \tag{171}$$

Carbonul se condensează izoterm cu heliul în $^{16}_8O$ şi aşa mai departe, apar alţi atomi.

Reacţii termonucleare s-au realizat în aşa-numitele bombe H. Se pare că există două feluri de bombe. Una se bazează pe reacţia:

$$^3_1T + ^2_1D = ^4_2He + ^1_0n + 17{,}57 \text{ MeV } (10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{172}$$

reacţie însoţită şi de alte procese $^2_1D + ^2_1D$, $^3_1T + ^3_1T$, toate exoterme. În a doua bombă se foloseşte deuterura de litiu:

$$^6_3Li + ^2_1D = 2\,^4_2He + 22{,}3 \text{ MeV } (5{,}1 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{173}$$

$$^7_3Li + ^2_1D = 2\,^4_2He + ^1_0n + 15{,}1 \text{ MeV } (3{,}8 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{174}$$

Temperatura necesară acestei reacţii se obţine cu o bombă obişnuită de uraniu sau plutoniu (fig. 99). În momentul exploziei, un mecanism apropie masele de plutoniu. Acestea împreună depăşesc masa critică. Un reflector *1* de neutroni elimină pierderile acestora.

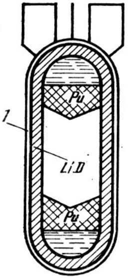


Fig. 99

Bomba cu cobalt constă dintr-o bombă cu hidrogen învelită într-o manta de cobalt. Neutronii care apar în explozie transformă Co în $^{60}_{27}Co$, care are acţiune radioactivă puternică (timp de înjumătăţire 5,3 ani).

Se încearcă astăzi să se producă fuziunea controlată. Pentru aceasta este necesară obţinerea unor temperaturi înalte.

Pentru reactoare cu fuziune se pare că sînt necesare circa 100 milioane °C.

PARTICULE ELEMENTARE

După cum se ştie, vechea ipoteză că atomii sînt constituenţii ultimi ai materiei a fost infirmată. Astăzi se cunosc o serie de particule mai uşoare decît elementele chimice: electronul, protonul, neutronul etc. Aceste particule elementare sînt numeroase. Sub acţiunea diferiţilor factori ele se transformă unele în altele. Astăzi se pune problema structurii acestor particule numite „elementare". Particulele uşoare se numesc *leptoni* (neutrino, electron, pozitron, muon). *Muonii* (μ) cu masă mare (207 m_0 unde m_0 este masa electronului) sînt asemănători electronilor. Particulele cu masă medie se numesc *mezoni*. Mezonii π — pioni — au masa de circa 270 m_0 şi mezonii K — kaonii — au masa de circa 1 000 m_0. Particulele grele se numesc *barioni*. Acestei categorii îi aparţin *nucleonii* (protoni şi neutroni) şi *hiperonii* — particule supragrele.

Electronul. M. Faraday (1834), cu prilejul studiului legilor electrolizei a emis ipoteza existenţei electronului. G. U. Stoney (1891) a propus numele de *electron* pentru unitatea de sarcină negativă. Electronul a fost descoperit mai tîrziu în razele catodice.

Sarcina electronului este $e = 4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S. $=$ $= 1{,}60210 \cdot 10^{-20}$ u.e.m. C.G.S. Masa electronului este $9{,}1091 \cdot 10^{-28}$ g. Masa atomică a electronului este 0,000548597. Raza calculată este de aproximativ $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm, iar momentul magnetic $9{,}2732 \cdot 10^{-21}$ erg/Gs (Magneton — Bohr). Electronii avînd un spin multiplu, impar, de 1/2 urmează statistica Fermi-Dirac, funcţiile de undă care îi descriu sînt antisimetrice. Electronii se supun principiului lui Pauli. Electronul se mai numeşte *negaton*. Conform relaţiei lui De Broglie $\lambda = h/mv = 1{,}21$ Å ($v = 6 \cdot 10^8$ cm/s), electronii produc fenomene de difracţie la trecerea prin reţelele cristaline.

Pozitronul. C. Anderson (1932) a descoperit *pozitronul*, în camera Wilson, studiind radiaţia cosmică în cîmpul unor nuclee grele. Se observă două traectorii ce pornesc din acelaşi punct, deviate de cîmpul magnetic transversal (fig. 100, *a*). Curbura mai mare deasupra plăcii arată

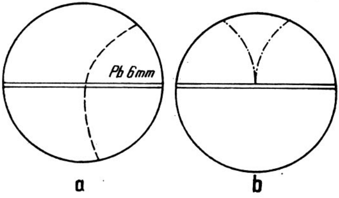


Fig. 100

că particula vine de jos în sus, fiind încetinită de placă. Sarcina pozitivă este dată de condiţiile experienţei.

Ulterior s-au obţinut fotografii cu două traectorii simetrice (fig. 100, *b*), încovoiate în sens opus în cîmpul magnetic, care se atribuie una negatonului şi alta pozitronului. Asemenea perechi apar cînd o radiaţie γ dură, în cîmpul nucleelor grele, se transformă într-o pereche pozitron-electron :

$$h\nu = {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e + E_{cin} \tag{175}$$

Masa electronului este echivalentă cu 0,51 MeV ; deci, pentru formarea perechii, radiaţia γ trebuie să aibă minimum 1,02 MeV. Dacă radiaţia γ are energie mai mare, particulele posedă şi o energie cinetică. P. Dirac (1928) a prevăzut teoretic formarea perechii negaton-pozitron la trecerea unui foton de energie superioară unui MeV prin apropierea unui nucleu şi producerea a doi fotoni, fiecare cu energie de 500 keV, cînd se întîlneşte un pozition cu un negaton :

$${}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e = 2h\nu \tag{176}$$

Deoarece electronii sînt foarte răspîndiţi, viaţa pozitronilor este foarte scurtă ca urmare a procesului de mai sus ($1 - 3 \cdot 10^{-10}$ s). P. Blackatt, G. Occhialini, C. Anderson, I. Curie, F. Joliot, J. Chadwick etc. au confirmat producerea unor perechi, pe cînd fenomenul invers anihilării, a fost pus în evidenţă de F. Joliot şi J. Thibaud (1934). M. Deutsch (1949) şi S. Benedetti (1952) confirmă existenţa unei combinaţii atomice efemere între negaton şi pozitron numită pozitoniu ($e^{-}e^{+}$).

Protonul. E. Goldstein (1886) a descoperit protonul în razele canal. Acestea sînt particule cu sarcini pozitive, H^+ fiind deviate în cîmpul magnetic în sens contrar razelor catodice (W. Wien — 1900). Protonul a fost obţinut de E. Rutherford (1919) din nucleele atomilor, bombardînd nuclee uşoare cu particule α. Masa lui este de 1836,13 ori mai mare decît masa electronului. Spinul este 1/2 şi momentul magnetic este 2,793 μ_B. Această anomalie s-ar explica prin natura neelementară a protonului. Masa lui este $1{,}67252 \cdot 10^{-24}$ g, iar masa atomică m_{H^+} 1,0072766. Conform relaţiei lui L. Broglie $\lambda = h/mv = 3964/v = 0{,}286/E^{1/2}$. Pentru viteze potrivite, protonii produc efecte de difracţie la trecerea prin corpurile solide (microscop protonic).

Antiprotonul. Formarea unei perechi proton-antiproton necesită o energie foarte mare. Numai energia de repaus a celor două particule este de aproximativ : $2 \cdot 1{,}00898 \cdot 931 = 1{,}878$ GeV. Pentru punerea lor în libertate, calculele au arătat că este necesară o energie minimă de 4,4 GeV. S-a bombardat o foiţă de cupru cu protoni de 6,2 GeV şi s-a pus în evidenţă în contor Cerenkov prezenţa antiprotonilor (E. Segré — 1956). În fragmentele de nuclee se găseau pentru fiecare 10^5 mezoni π cîte doi antiprotoni :

$$p + \text{nucleu} \longrightarrow p + p + p^- \text{ (antiproton)} + \text{nucleu} \qquad (177)$$

Protonul incident trebuie să acopere prin energia sa atît energia de repaus a perechii proton — antiproton, cît şi energia lor cinetică. Antiprotonul interacţionează cu protonul dînd naştere unei radiaţii γ foarte dure. Deci se poate spune că pentru fiecare particulă există o antiparticulă ; acestea au aceeaşi masă şi acelaşi spin, dar sarcini şi momente magnetice (dacă există) egale şi de sens opus ; se formează în perechi în cîmpul nuclear şi se anihilează tot ca perechi.

Neutronul. Bombardînd beriliul cu raze α ale poloniului, W. Bothe şi H. Becker (1930) au observat apariţia unei radiaţii cu putere penetrantă mai mare decît radiaţiile γ cele mai dure ale radioelementelor. I. Curie şi F. Joliot au arătat că radiaţia respectivă expulzează protoni din carbonul şi hidrogenul parafinei, ceea ce era greu de atribuit unei radiaţii γ. Experienţele au confirmat că este vorba de atomi de recul, neîncărcaţi, a căror masă este apropiată de a hidrogenului şi pentru care J. Chadwick (1932) reluînd o ipoteză a lui E. Rutherford (1920) a propus numele de neutron :

$$^{9}_{4}\text{Be}\ (\alpha, n)\ ^{12}_{6}\text{C}$$

Se obţin circa trei neutroni la 100 000 particule α. Astăzi neutronii se obţin într-o serie de reacţii nucleare :

$$^{2}_{1}\text{H}\ (\gamma, n)\ ^{1}_{1}\text{H}\ ;\ ^{9}_{4}\text{Be}\ (\gamma, n)\ ^{8}_{4}\text{Be}$$

J. Chadwick a evaluat masa neutronului pe baza reacţiei :

$$^{11}_{5}\text{B}\ (\alpha, n)\ ^{14}_{7}\text{N}$$

Neutronii de masă m şi viteză v_0 înainte de ciocnire şi v după ciocnire lovesc un nucleu de masă M şi viteză de recul V.

Principiul conservării energiei cinetice şi a impulsului se scriu :

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} \tag{178}$$

$$mv_0 = mv + MV \tag{179}$$

Înmulţind ecuaţia (178) cu $2m$, scoţînd pe mv din ecuaţia (179) şi ridicînd la pătrat, se obţine prin scăderea rezultatelor :

$$V = \frac{2m}{M + m} v_0 \tag{180}$$

Pentru două nuclee de exemplu H ($M = 1$) şi N($M = 14$) ciocnite de neutroni monocinetici se obţin două relaţii de tip (180) care împărţite dau relaţia :

$$\frac{V_\mathrm{H}}{V_\mathrm{N}} = \frac{14 + m}{1 + m} \tag{181}$$

Viteza V_H şi V_N se măsoară în camera Wilson din parcursul lor. Aceasta permite determinarea masei neutronului. În scara carbon aceasta este $m = 1{,}008665$. Neutronii nu ionizează aerul, deci nu se pot observa direct în camera Wilson. Ei ionizează de exemplu heliul, care la rîndul său, ionizează aerul şi astfel se pot pune în evidenţă în camera Wilson.

R. Bell (1955) a arătat că neutronul se descompune în protoni şi electroni cu o perioadă de 12 min. :

$$n \longrightarrow p + {}_{-1}^{0}e \tag{182}$$

Spectrul energiei electronilor emişi prezintă, ca şi razele β, un maxim cu valoare 0,78 MeV, care corespunde diferenţei $n - (p + {}_{-1}^{0}e)$. La instabilitatea aceasta se adaugă reactivitatea lui cu diverse nuclee ($n + p = d$ deuton). Sursele cele mai puternice de neutroni sînt reactoarele nucleare. Neutronii pot fi obţinuţi bombardînd unele nuclee cu particule de energie anumită :

$${}_1^2\mathrm{D}\,(d, n)\,{}_2^3\mathrm{He}\,;\ {}_4^9\mathrm{Be}\,(\alpha, n)\,{}_6^{12}\mathrm{C}\,;\ {}_3^7\mathrm{Li}\,(p, n)\,{}_4^7\mathrm{Be}\,;$$

$${}_4^9\mathrm{Be}\,(d, n)\,{}_5^{10}\mathrm{B}\,;\ {}_4^9\mathrm{Be}\,(\gamma, n)\,{}_4^8\mathrm{Be}$$

Neutronii lenţi (termici) au o lungime de undă ($1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm) de ordinul de mărime al distanţelor reticulare, deci produc fenomene de difracţie la trecerea prin aceste reţele, fenomene ce servesc la studiul structurii acestora (difracţie cu neutroni). Toate elementele pot fi transformate cu neutroni.

Antineutronul. Această particulă posedă un moment magnetic şi de spin paralele, spre deosebire de neutron, în care momentele sînt antiparalele. Neutronul şi antineutronul se deosebesc deci prin semnul momentelor magnetice. Antineutronul a fost pus în evidenţă în anul 1956 (S e g r é, C h a m b e r l a i n ş.a.).

Neutrinoul. Spectrul de raze β^- al radioelementelor este continuu. C. E l l i şi W. W o o s t e r (1928) au arătat că energia degajată într-o dezintegrare β^- este egală cu E_m. S-ar părea deci că energia $E_m - E_0$ dispare, că legea conservării energiei nu este valabilă. În anul 1931, W. P a u l i a sugerat ideea că o dată cu electronul se mai emite o particulă. Energia totală emisă E_m se împarte între acestea. Satisfacerea principiului conservării energiei şi a momentului cantităţii de mişcare sau al spinului a obligat pe fizicieni să admită ideea lui Pauli. E. F e r m i a numit această particulă ipotetică *neutrino*. Dacă electronul ar fi singura particulă emisă, momentul cantităţii de mişcare al nucleului format ar trebui să rămînă constant. Dacă variază spinul nucleului în dezintegrare, momentul cantităţii de mişcare nu poate varia decît cu $\frac{h}{2\pi}$. Însă electronul are un spin sau moment cinetic propriu $\frac{h}{4\pi}$ (ca şi neutronul şi protonul). Înseamnă că pentru conservarea momentului cinetic (cantităţii de mişcare) trebuie să apară o nouă particulă cu spinul $\left(m \pm \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$, astfel încît nucleul să sufere o variaţie de spin $m\,\frac{h}{2\pi}$ (m întreg pozitiv sau negativ). Neutrinoul are spinul $\frac{h}{4\pi}$. F. P e r r i n arată că masa lui este foarte mică, probabil nulă. J. C o c k r o f t apreciază că masa lui este mai mică decît 1/5 din masa electronului în repaus şi sarcina nulă. Prin urmare în reacţia dezintegrării β^+:

$$ {}_1^1p \longrightarrow {}_0^1n + {}_1^0e + {}_0^0\bar{\nu} \qquad (183) $$

apare neutrinoul ${}_0^0\nu$. Reacţia dezintegrării β^- trebuie scrisă astfel:

$$ {}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^{\,0}e + {}_0^0\bar{\nu} \qquad (184) $$

Probabil că neutrinoului ${}_0^0\nu$ îi corespunde o antiparticulă antineutrinoul ${}_0^0\bar{\nu}$. F. R e i v e s şi C. C o w a n (1953) au adus argumentele în privinţa existenţei reacţiei:

$$ {}_1^1p + {}_0^0\bar{\nu} \longrightarrow {}_0^1n + {}_1^0e \qquad (185) $$

care este inversa dezintegrării neutronului:

$$ {}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^{\,0}e + {}_0^0\bar{\nu} \qquad (186) $$

Noţiunea de simetrie a lui Dirac admite existenţa antineutrinoului $^{0}_{0}\bar{\nu}$ asociată cu emisia unui negaton (electron).

Din aceasta decurge că oricărei particule îi corespunde o antiparticulă. Particulele şi antiparticulele au aceeaşi masă şi spin, însă sarcini electrice şi momente magnetice opuse. Într-o reacţie la care participă particule elementare, o particulă poate fi trecută în celălalt membru ca antiparticulă. Suma algebrică a particulelor şi antiparticulelor este aceeaşi înainte şi după transformare. Acest principiu de conservare trebuie aplicat separat leptonilor şi barionilor . Deci fiecare barion este caracterizat prin cifra barionică, de valoare 1 pentru nucleoni (proton, neutron) şi — 1 pentru antinucleoni. Într-un proces, cifra barionică totală se menţine aceeaşi. Particulele şi antiparticulele apar sub formă de perechi şi se anihilează mutual, dînd naştere la alte particule neutre şi eliberînd energia lor de repaus.

Teoria lui E. M a j o r a n a admite că neutrinoul şi antineutrinoul nu se pot distinge, pe cînd teoria lui D i r a c admite faptul că se pot distinge. Totuşi pare prematură o concluzie (R. W i n t e r — 1955).

Produsele de fisiune din reactorul nuclear sînt active şi ia naştere un flux de neutrini. Ţinînd seamă că suma algebrică a particulelor şi antiparticulelor trebuie să fie egală în ambii membri, antiparticulele luînd semnul negativ la adunare, reacţia (186) este valabilă numai dacă în membrul doi este un antineutrinou (1) $\longrightarrow$ (1) + (1) + (—1). Ţinînd seama că o particulă se poate trece ca antiparticulă în celălalt membru se obţine :

$$^{0}_{0}\bar{\nu} + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e \tag{187}$$

Apariţia $n + e^{+}$ s-a pus în evidenţă trecînd fluxul de neutrini printr-o soluţie a unei săriri de cadmiu utilizată drept contor cu scintilaţie. Fiecare neutrinou dă două scînteieri, şi anume : prima constă în anihilarea pozitronului, iar a doua, din captura neutronului de către cadmiu. Intervalul de timp este 5,5 μs. Pentru a observa scintilaţiile s-au folosit 220 fotomultiplicatoare. Reacţia (187) pledează în favoarea neidentităţii între neutrinou şi antineutrinou.

Se pare că există neutrini care însoţesc apariţia electronilor (ν_e) şi alţii a mezonilor μ (ν_μ). Acestora le-ar corespunde antiparticule ($\bar{\nu}_e$ şi $\bar{\nu}_\mu$).

Mezonii. H. Y u k a w a (1935) studiind forţele nucleare a prevăzut existenţa mezonilor. C. A n d e r s e n şi S. N e d d e r m e y e r (1937) au descoperit în razele cosmice o particulă cu masă de 200 ori mai mare decît a electronului, crezînd că este mezonul Yukawa. R. C o n v e r s i E. P a n c i n i, O. P i c c i o n i (1947) au arătat că acesta este *mezonul* μ (*müon*). Mezonul căruia i se datoresc forţele nucleare, *mezonul* π (*pion*) a fost descoperit de G. O c c h i a l i n i şi C. P o w e l l (1948). E. G a r d n e r şi C. L a t t e s (1947) au obţinut mezoni bombardînd grafit cu raze α de 400 MeV. Prin interacţiunea dintre protoni şi radiaţiile γ cu diverse nuclee se obţin *mezoni*.

Mezonii π sînt pozitivi, negativi şi neutrii. Ei au spin zero. Pentru mezonii π se dau cîteva reacţii de obţinere cu particule de circa 200 MeV :

$$p + p \begin{cases} \nearrow p+n+\pi^+ \\ \rightleftarrows d + \pi^+ \\ \searrow p+p+\pi^0 \end{cases} \tag{188}$$

$$n+n \begin{cases} \nearrow n+n+\pi^0 \\ \searrow n+p+\pi^- \end{cases} \tag{189}$$

Se mai obţin în reacţii $(n + p)$, $(p + \gamma)$, $(n + \gamma)$, $(p + d)$. Interacţiunea mezonilor π cu nucleonii constă în schimb de sarcină sau captură radiativă :

$$\pi^+ + n \longrightarrow \pi^0 + p \tag{190}$$

$$\pi^- + p \longrightarrow \pi^0 + n \tag{191}$$

$$\pi^- + p \longrightarrow n + \gamma \tag{192}$$

$$\pi^+ + n \longrightarrow p + \gamma \tag{193}$$

Mezonii se dezintegrează astfel :

$$\pi^\pm \longrightarrow \mu^\pm + {}^0_0\nu + 34 \text{ MeV} \tag{194}$$

$$\pi^0 \longrightarrow 2\gamma + 135 \text{ MeV} \tag{195}$$

Mezonii $\mu^\pm$ provin deci din dezintegrarea spontană a mezonilor $\pi^\pm$ şi produc reacţii de captură :

$$^{16}_{6}\text{O} + \mu^- \longrightarrow 3\alpha + {}^3_1\text{T} + {}^1_0n \tag{196}$$

$$\mu^- + {}^1_1p = {}^1_0n + {}^0_0\nu + 106 \text{ MeV} \tag{197}$$

$$\mu^\pm = e^\pm + {}^0_0\nu + {}^0_0\bar{\nu} + 105 \text{ MeV} \tag{198}$$

Mezonul negativ este captat în ultima reacţie şi, înainte de a se transforma, formează un sistem analog atomului de hidrogen, numit *atom mezonic*. Atomii mezonici pot da naştere unor *molecule mezonice* (J. Kennedy — 1956).

Mezonii K au sarcină nulă, pozitivă sau negativă, cu masa circa 1 000 m_e. Mezonii K încărcaţi sau neutrii pun o serie de probleme dificile. Pentru acest motiv, împreună cu hiperonii intră în categoria particulelor „stranii". Mezonii τ (966 m_e), pozitivi sau negativi reacţionează în modul următor

$$\tau^\pm \longrightarrow \pi^- + \pi^+ + \pi^\pm + 75 \text{ MeV} \tag{199}$$

Se mai cunosc mezoni τ^0 (1 000 m_e), θ^0 (966 m_e), χ^+ (960 $\pm$ 40 m_e), K_μ (935 m_e), $K_\beta{}^+$, K_{μ_3} etc. Mezonii reacţionează cu particule mai grele spre a forma hiperoni :

$$p + \pi^- \longrightarrow \Lambda^0 + \theta^0 \tag{200}$$

$$p + \pi^- \longrightarrow \Lambda^- + K^+ \tag{201}$$

Hiperonii. Hiperonii Λ^0 sînt particule neutre cu masă 2 180 m_e. Se dezintegrează astfel :

$$\Lambda^0 \longrightarrow p + \pi^- + 37 \text{ MeV} \tag{202}$$

În sincrofazotron s-au bombardat protoni cu mezoni π^- de 1,37 GeV. Apare un mezon K^0 şi un hiperon Λ^0.

$$\pi^- + p \longrightarrow \text{K}^0 + \Lambda^0 \tag{203}$$

Hiperonul Σ^+ (2 327 m_e) se dezintegrează :

$$\Sigma^+ \begin{array}{l} \nearrow p + \pi^0 + 116 \text{ MeV} \\ \searrow n + \pi^+ + 110 \text{ MeV} \end{array} \tag{204}$$

P. Rosselet, R. Weill şi R. Gaillond (1956) au observat pe o placă fotografică, expusă radiaţiei cosmice, formarea unui hiperfragment de sarcină 1 ($^{4}_{1}{}^{+}$H) :

$$\Sigma^- + {}^{12}_{6}\text{C} = 2\,{}^{4}_{2}\text{He} + n + {}^{4}_{1}\text{H}^+ \tag{205}$$

Particulele trecute în paranteză în tabelul 55 se presupun că există pe baze teoretice. Astăzi se admite existenţa a cîtorva sute de particule zise elementare.

NUCLEUL ATOMIC

Forţele nucleare. Pe lîngă forţele de repulsie electrostatică între protoni, trebuie să se exercite şi forţe de atracţie între nucleoni, care să asigure stabilitatea nucleului atomic. Forţele care asigură stabilitatea nucleului se numesc *forţe nucleare.* Din experienţe de difuziune se trage concluzia că forţele nucleare acţionează numai pînă la distanţa de 2 — 3 · · 10^{-13} cm (10^{-13} cm = 1 Fermi) de centrul nucleului.

Forţele nucleare de interacţiune între proton-proton, proton-neutron, neutron-neutron sînt forţe de atracţie , în mare măsură, independente de sarcini, atît timp cît aceste particule nu au energie cinetică mare.

W. Heisenberg a emis ideea că protonul şi neutronul sînt particule constituente ale nucleului. Ţinînd seamă de reacţiile de transformare a neutronului în proton şi a protonului în neutron,

Tabelul 55. **Particule elementare**

Denumirea	Particula	Antiparticula	Masa de repaus	Spinul	Viaţa medie s
Fotoni	γ	γ	0	1	∞
Leptoni:					
Neutrino	ν_e	$\bar{\nu}_e$	0	$\pm 1/2$	∞
	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	0	$\pm 1/2$	∞
Electron	e^-	e^+	1	$\pm 1/2$	∞
Mezon μ	μ^-	μ^+	206,8		$2,26 \cdot 10^{-6}$
Mezoni	π^-	π^+	273,3	0	$2,56 \cdot 10^{-8}$
Mezoni π	π^0	π^0	264,3	0	$1-5 \cdot 10^{-15}$
	K^+	K^-	966,8	0	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Mezoni K	K^0	$\bar{K}^0$	974	0	circa 10^{-10}
Barioni:					
Nucleoni	p	$\bar{p}$	1 836,12	$\pm 1/2$	∞
	n	$\bar{n}$	1 838,65	$\pm 1/2$	circa $1 \cdot 10^{-3}$
Hiperoni	Λ^0	$(\bar{\Lambda}^0)$	2 182,7	$\pm 1/2$	circa $2,7 \cdot 10^{-10}$
	Σ^+	$(\bar{\Sigma}^+)$	2 327,9	$\pm 1/2$	circa 10^{-10}
	Σ^0	$(\bar{\Sigma}^0)$	2 332	$\pm 1/2$	$<10^{-14}$
	Σ^-	$\bar{\Sigma}^-$	2 341,4	$\pm 1/2$	circa $1,9 \cdot 10^{-10}$
	χ^-	χ^-	2 581	$\pm 1/2$	circa 10^{-10}
	χ^0	(χ^0)	2 566	$\pm 1/2$	circa 10^{-10}

el admite că este vorba de aceeaşi particulă în nucleu (nucleon), emiţînd ipoteza unor forţe de schimb care se bazează pe o transformare reciprocă, foarte rapidă a protonului în neutron şi invers. I. Tamm şi D. Ivanenko admit că particulele schimbate sînt electronul şi neutrinoul. Forţele de schimb ale lui W. Heisenberg şi E. Majorana sînt analoge celor din teoria cuantică a legăturii covalente.

H. Yukawa (1935) a completat imaginea aceasta, admiţînd că nucleonii se pot schimba prin absorbţia sau emisia unor particule de 300 ori mai grele decît electronul (particule Yukawa), numite azi *mezoni*. Raza de acţiune a forţelor nucleare r_a este legată de masa mezonului m_m prin relaţia:

$$r_a = h/2\pi m_m c \tag{206}$$

(din relaţia $\lambda = \dfrac{h}{mv}$ unde $v = c$ şi $\lambda = 2\pi r_a$). Pentru $r_a \approx 10^{-13}$ cm, $m_m \approx$

$\approx 300\ m_e$ · Variaţia energiei sistemului de doi nucleoni cu distanţa r este determinată de un potenţial mezonic V care descreşte rapid:

$$V = -\,ge^{-r/r_a} \tag{207}$$

unde g este o constantă. Se pare că particula Yukawa este un mezon π. Cu aceasta, neutronii se transformă în protoni prin emisia unui mezon π^-, iar protonul se transformă în neutron prin absorbţia mezonului π^- :

$$n \longrightarrow p + \pi^-, \; p + \pi^- \longrightarrow n \tag{208}$$

Forţele de legătură $p - p$ şi $n - n$ sînt de acelaşi fel, cu deosebirea că se absoarbe şi se emite un mezon neutru. Însă mezonii se află probabil sub formă virtuală în nucleu, sînt particule de cîmp care nu se manifestă în afară ci ţin de structura particulelor materiale care interacţionează. Alte teorii au admis ca particule constituente: ^4_2He, ^2_1H, ^1_0n (W a l k e, J. P e r r i n etc.). Astăzi se discută problema, dacă în nucleu există particule (α, p, n, ^2_1H etc.) performate sau dacă se formează în momentul dezintegrării.

Nucleul atomic se comportă în exterior ca încărcat pozitiv. O particulă de acelaşi semn este respinsă. Cînd posedă energie cinetică mare, ea trebuie să urce un munte de potenţial, din ce în ce mai abrupt. Cînd particula ajunge în vîrf, cade într-o groapă de potenţial, datorită unor forţe de atracţie care o prind. G. G a m o v, E. C o n d o n şi R. G u r n e y, au arătat pe baza mecanicii ondulatorii că există o probabilitate ca o particulă să iasă din groapa de potenţial, fără urcarea muntelui de potenţial sau să pătrundă în groapă prin barieră, din exterior (v. p. 267.)

Se poate arăta că o particulă α, de exemplu, din uraniu nu urcă muntele spre a ieşi din nucleu ci iese prin efectul tunel. Particulele α au sarcina $2e_0$ şi cîmpul nucleului este $(92 - 2)\, e_0 = 90\, e_0$. Energia potenţială a unei astfel de particule este :

$$E_p = \frac{2 \cdot 90\, e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} = \frac{2 \cdot 90\,(1{,}6)^2 \cdot 10^{-38}}{4\pi\; 8{,}854 \cdot 10^{-14 \cdot 3{,}6} \cdot 10^{-12}} = 1{,}15 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{12} = 7{,}2\,\text{MeV}.$$

S-a luat în formulă valoarea minimă a razei nucleului, cum rezultă din experienţe de difuziune. Particulele α expulzate de nucleul de uraniu au energia de 4,18 MeV. S-ar părea că particulele α nu au pornit de pe muntele de potenţial, ci dintr-un punct de mai jos, în care au ajuns, desigur prin efect tunel. Curba energiei potenţiale pentru neutroni, are cu totul alt aspect. Neutronii neavînd sarcină, pentru ei nu există o barieră de potenţial. Ei sînt atraşi de nucleu în mod continuu şi prinşi în groapa de potenţial, fără a urca un munte de potenţial.

Modelul în straturi al nucleului. Ideea unui nucleu cu structura în straturi a fost sugerată de T. B a r t l e t t (1932), E. G a p o n şi D. I v a n e n c o (1932) etc. În continuare se redă cel propus de M a r i a G o e p p e r t – M a y e r (1948) şi O. H a x e l, J. J a n s e n şi H. S u e s s (1948). Nucleonii sînt caracterizaţi prin numerele cuantice : n (număr cuantic principal), l (număr cuantic orbital), j (număr cuantic intern) şi m_j (număr cuantic magnetic). Fiecare nivel j complet conţine

$2j+1$ protoni şi tot atîţia neutroni. Protonii şi neutronii au spinul $\frac{1}{2}$. La aranjarea nucleonilor în straturi se aplică principiul lui W. Pauli. Electronii unui atom sînt aranjaţi în straturi. Numerele „magice" 2, 8, 18, 32 reprezintă numărul electronilor din straturi. S-a observat că şi în nucleu există configuraţii nucleonice mai stabile. Numerele magice în acest caz sînt : 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Acestea sînt valabile separat pentru proton şi pentru neutroni. Nucleele pentru care atît numărul de protoni cît şi numărul de neutroni sînt numere magice, sînt deosebit de stabile.

Învelişul nucleonic ce corespunde lui $n=1$ cuprinde un singur nivel $1s$. Pe acesta au loc cîte doi nucleoni de ambele specii. Prima configuraţie stabilă corespunde numărului magic 2. Nucleul $^4_2$He ce conţine doi protoni şi doi neutroni este dublu magic şi deosebit de stabil. Nucleul $^4_1$H (izobar cu $^4_2$H) conţine un proton şi trei neutroni. Al treilea neutron este obligat, conform principiului lui Pauli, să ia loc într-un nivel superior. Este clar că acest nucleu este mai bogat în energie, deci mai instabil. La fel stau lucrurile cu nucleul $^4_3$Li (izobar cu $^4_2$He). În acest caz instabilitatea este şi mai mare, datorită repulsiei dintre cei doi protoni. Acest nucleu nu a putut fi obţinut. Ca şi la electroni, ocuparea nivelelor superioare nu decurge în ordinea strictă a creşterii numerelor cuantice. Energia unui nucleon pentru $l>0$ diferă după cum momentul cinetic de spin este paralel sau antiparalel cu momentul cinetic orbital. Compunerea momentelor cinetice se face adunînd numerele cuantice respective ca vectori :

$$\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}\ ;\quad j=l+\frac{1}{2}$$

Tabelul 56. **Ocuparea straturilor nucleare cu nucleoni**

Stratul	Nivelul	Nucleoni în strat	Numărul total
I	$1\ s_{1/2}$ (2)	2	2
II	$2p_{3/2}(4)$; $2p_{1/2}$ (2)	6	8
III	$3\varphi_{5/2}$ (6) $3d_{3/2}$ (4) ; $2s_{1/2}$ (2)	6 6	20
IV	$4\ f_{7/2}$ (8)	8	28
V	$4f_{5/2}(6)$; $3p_{3/2}(4)$; $3p_{1/2}(2)$; $5g_{9/2}(10)$	22	50
VI	$5g_{7/2}$ (8) ; $4d_{5/2}$ (6) ; $4d_{3/2}$ (4) ; $3s_{1/2}$ (2) ; $6\ h_{11/2}$ (12)	32	82
VII	$6h_{9/2}$ (10) ; $5f_{7/2}$ (8) ; $5f_{5/2}$ (6) ; $4p_{3/2}$ (9) ; $4p_{1/2}$ (2) ; $7i_{13/2}$(14)	44	126

Diferenţa între aceste nivele poate atinge 2 MeV pentru l mare. Pentru $l=2$, diferenţa între $3d_{5/2}$ şi $3d_{3/2}$ este aşa de mare, încît cei şase nucleoni din primul subnivel pot constitui un substrat separat (tabelul 56).

Nivelele energetice din nucleu se ocupă în ordinea dată în tabel. Acest model numit „modelul particulei independente" nu este atît de clar cunoscut ca structura straturilor de electroni. Momentele cuadrupolare anormale, de exemplu, trebuie explicate cu ipoteze suplimentare. Ordinea nivelelor este mult mai amestecată. Pentru neutroni și protoni sînt valabile cîte o schemă separată, dar în fond schemele sînt identice (fig. 101).

În sprijinul structurii în straturi se invocă o serie de argumente. Cele mai stabile nuclee atomice sînt acelea al căror număr de nucleoni este 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 (numere magice). Acestea sînt cele mai abundente la scară cosmică. Abundența nucleelor ${}^{4}_{2}He$, ${}^{16}_{8}O$, ${}^{40}_{20}Ca$ se explică prin faptul că ele corespund primelor trei numere magice. La fel se explică abundența celor cinci nuclee cu $n = 20$ și 28, a celor 6 nuclee cu $n = 50$ și a celor 7 nuclee cu $n = 82$ (n = număr de neutroni). La fel plumbul ${}^{208}_{82}Pb$ este un izotop stabil care reprezintă termenul final al seriilor radioactive.

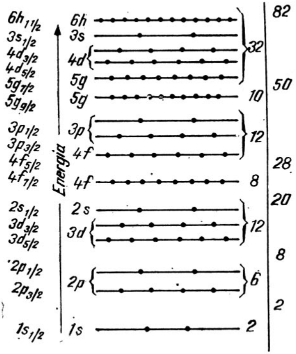


Fig. 101

Momentul cinetic total al nucleului (cel de spin + cel orbital) este dat numai de nucleonii cei mai externi (nepereche), la fel cum proprietățile chimice și optice ale atomului sînt date de electronii exteriori.

Momentele electrice cuadrupolare ale nucleelor sînt nule sau foarte mici la numerele magice protonice sau neutronice de mai sus. Studiul transformărilor radioactive α și β^- ale unor reacții nucleare, captura neutronică și fisiunea, izomeria nucleară (vezi mai departe) prezintă discontinuitate la numerele 20, 50, 82 și 126.

Se știe că razele α emise de un nucleu radioactiv au energii diferite și formează un spectru de radiații α însoțit de radiațiile γ respective (fig. 102). Se admite că ThC'' se găsește într-o stare excitată și poate trece în stare fundamentală prin emisie γ. Întrucît radiațiile γ au o energie care este diferența energiilor radiațiilor α, aceasta înseamnă că ele reflectă nivelele de energie ale noului nucleu ThC'' care au un aspect discret ca și energia radiațiilor γ.

Într-o diagramă $Z - A$, unele nuclee β^- active se așază pe o dreaptă care se deplasează paralel cu ea la numerele magice.

Izomeria nucleară susține și ea modelul în straturi. Prin emisie β^- se obține un nuclid în stare excitată, metastabil. Dacă timpul de trecere este măsurabil, atunci nuclidul respectiv este un izomer al stării fundamen-

tale (fig. 103). Radionuclizii cu acelaşi A şi acelaşi Z (izotopi şi izobari) se numesc izomeri nucleari. Ei diferă prin proprietăţile radioactive.

Indiul se găseşte într-o stare excitată şi o stare fundamentală. Din starea excitată trece prin emisie β^- şi γ în nucleul izobar ^{116}Sn. Starea

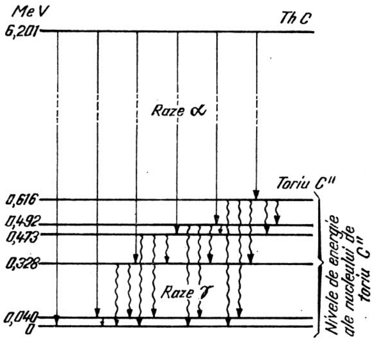


Fig. 102

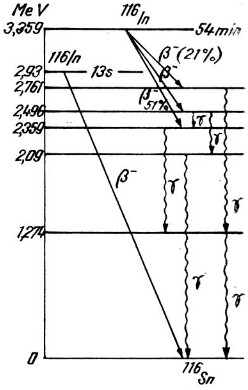


Fig. 103

fundamentală trece şi ea prin emisie β^- în nucleul izobar ^{116}Sn. Cei doi izomeri ai indiului sînt independenţi. Modelul în straturi explică tranziţiile izomere ca o trecere a unui nucleon desperecheat dintr-o stare în alta cu spini diferiţi. Probabilitatea trecerii este proporţională cu diferenţa spinilor. Aceasta este mare înaintea numerelor magice şi mică după acestea. Pentru acest motiv există nuclizi care formează ,,insule'' de izomerie înaintea numerelor magice.

Modele statistice. E. W i g n e r (1937) admite că forţele şi mişcarea dintre nucleoni sînt atît de intense, încît este lipsit de sens să se discute despre structura nucleului. Problema se abordează statistic (modelul uniform). Acest model este în acord cu ecuaţia (213) H. B e t h e, C. W e i z s ä c k e r (1936) care dă masa nucleului în funcţie de masa protonilor, neutronilor, de energia de legătură a nucleonilor, de nesaturarea forţelor de suprafaţă, de efectul simetriei şi de efectul de împerechere sau spin. Modelul uniform nu explică toate caracteristicile discontinue ale nucleului, amintite mai sus.

În modelul picăturii de lichid, G. G a m o w (1930), N. B o h r, F. K a l e k o v (1937) şi I. F r e n k e l (1939) asimilează nucleul cu o picătură de lichid incompresibil. Analogia este susţinută de unele argu-

mente: saturarea forţelor de coeziune în lichide este analogă saturării forţelor nucleare, densitatea este independentă de dimensiuni, iar raza este proporţională cu rădăcina cubică a numărului de nucleoni sau de molecule. Energia de suprafaţă a nucleului este analogă tensiunii superficiale a lichidelor. Nucleonii sînt supuşi agitaţiei termice ca şi moleculele dintr-o picătură de lichid. Evaporării moleculelor îi corespunde evaporarea nucleonilor printr-o excitaţie suficientă. Cînd se adaugă un nucleon se pune în libertate aceeaşi cantitate de energie, analog faptului că la fiecare moleculă condensată în picături se pune în libertate aceeaşi căldură de condensare, ca şi cînd forţele de legătură între o particulă şi celelalte se exercită numai în imediata vecinătate a acesteia. La suprafaţa picăturii se găsesc vecini numai de o parte. Un nucleon de la suprafaţă este mai slab legat. La nucleele uşoare cu volum mic, majoritatea nucleonilor sînt la suprafaţă, energia medie de legătură pe nucleon scade, şi nucleele devin mai puţin stabile. Stabilitatea trebuie asigurată aici prin legătura proton-neutron. La nucleele la care Z (protoni) creşte, intervine forţa de repulsie coulombiană dintre aceştia, neutronii sînt necesari pentru a micşora efectul acestei forţe şi de aceea la nucleele grele raportul Z/n (n fiind numărul de neutroni) ajunge la 1/1,6.

N. Bohr şi J. Wheeler au emis ideea nucleului compus, analog complexului activat din teoria cinetică. Nucleul compus ar avea o viaţă medie foarte scurtă (10^{-14} s) şi trece în stare normală prin emisia unei particule sau radiaţii. Teoria este susţinută de faptul că prin bombardarea unor nuclee cu neutroni, protoni, deutoni, particule α se obţine totdeauna acelaşi nucleu compus. Aceasta susţine ipoteza că energia adusă de diferitele particule se repartizează uşor şi rapid pe toţi nucleonii. Probabilitatea ca o particulă să iasă din nucleu depinde de condiţiile locale care fac ca un exces de energie să se concentreze pe un nucleon. Fluctuaţii intense pot duce la ruptura nucleului (fisiune). Teoria a permis să se calculeze probabilitatea fisiunii nucleelor grele în funcţie de energia lor şi probabilităţile de „dezactivare" prin diferite procese.

Proprietăţile nucleelor. Un nuclid se caracterizează prin numărul de protoni Z sau numărul atomic, prin numărul de neutroni n, prin numărul de masă $A = n + Z$. Acesta din urmă diferă de masa exactă şi $A - M$ se numeşte *defect de masă* (v. p. 316). Diferenţa $n - Z = I$ se numeşte *număr izotopic* şi indică excesul de neutroni faţă de protoni. Nuclizii cu acelaşi număr atomic Z şi A diferit se numesc *izotopi*, cele cu acelaşi n şi Z diferit se numesc *izotoni*, iar cele cu acelaşi număr de masă A şi Z diferit se numesc *izobari*. Un nuclid în stare metastabilă se numeşte izomerul stării fundamentale.

Nucleul posedă un spin nuclear. Pe lîngă acesta fiecare nucleon are un moment cinetic de spin şi un moment cinetic orbital. Pentru un nucleu se poate defini un moment cinetic total $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{209}$$

$\vec{J}$ poate fi 0, 1/2, 1, 3/2 etc. Dacă nucleul ar fi format din protoni şi electroni, ar trebui ca, de exemplu, nucleul $^{14}_{7}N$ să fie format din 14 protoni şi 7 electroni, de unde derivă $J = 1/2$. Cum pentru azot se determină $J = 1$, urmează că nucleul nu este format astfel.

Mecanica ondulatorie calculează pentru electron o lungime de undă :

$$\lambda \approx \frac{h}{mc} = 2{,}42 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

Aceasta arată că electronul nu are loc în nucleu. Dimpotrivă pentru particule grele ca neutronul de exemplu se calculează $\lambda = 1{,}3 \, . \, 10^{-13}$ cm, ceea ce arată că neutronul încape în nucleu.

Nucleele care nu au spinul nul posedă un moment magnetic ce se exprimă în magnetoni nucleari μ_n :

$$\mu = \gamma \mu_n \sqrt{J\ (J+1)}\ \frac{h}{2\pi} \tag{210}$$

unde γ este raportul giromagnetic.

Momentele nucleare ar trebui să fie comparabile cu magnetonul Bohr dacă nucleul ar fi format din protoni şi electroni.

Se constată că momentele nucleare sînt comparabile cu magnetonul nuclear ($\mu_n = 5{,}055 \cdot 10^{-24}$ erg$\cdot$Gs^{-1}) care este de circa 1 836 ori mai mic decît magnetonul Bohr. Deci nucleele nu sînt formate din protoni şi electroni.

Nucleul nu poate avea dipoli, ci doar cuadrupoli dacă spinul este $\geqslant 1$. Dacă sarcina ε este repartizată uniform pe un elipsoid de revoluţie, momentul cuadripolar este :

$$q = 0{,}4\ (b^2 - a^2)\ \varepsilon \tag{211}$$

unde a şi b sînt lungimile semiaxelor elipsoidului. Dimensiunile lui q sînt ale unei suprafeţe şi se exprimă în barni. Momentul cuadripolar are valori mici pentru nuclee uşoare şi mari pentru cele grele.

Raza nucleului este dată de relaţia :

$$R = r_0 A^{1/3} \tag{212}$$

unde r_0 este raza unui nucleon şi A numărul de masă. Aceasta reflectă o saturaţie locală a forţelor dintre nucleoni din moment ce dimensiunile sînt proporţionale cu masa. Determinări diferite dau valori pentru r_0 de $1{,}2 \cdot 10^{-13} - 1{,}68 \cdot 10^{-13}$ cm.

H. Bethe și C. Weizsäcker (1936) au dat o relație semiempirică pentru calculul masei M unui nucleu ce conține n neutroni și Z protoni :

$$
{}^{A}_{Z}M = ZM_p + (A - Z)\ M_n - \alpha A + \beta\ A^{2/3} + \frac{\gamma}{A}\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2 + \\ + \frac{3}{5}\ \frac{e^2 Z^2}{r_0\ A^{1/3}} \pm \delta\,(A, Z) \tag{213}
$$

Primii doi termeni reprezintă masa protonilor și neutronilor în stare liberă, al treilea energia de legătură care poate fi considerată o energie de coeziune a unui lichid sau solid (energie de volum), al patrulea reflectă nesaturarea forțelor nucleare la suprafața nucleului, al cincelea se datorește repulsiei electrostatice între protoni și al șaselea reflectă efectul simetriei asupra stabilității, iar ultimul reflectă efectul împerecherii sau al spinului. Ultimul termen $\delta = 0$ pentru A impar, $-\ 0{,}036/A^{3/4}$ pentru nuclee pare-pare și $+\ 0{,}036/A^{3/4}$ pentru nuclee impar-impar.

Energia de legătură $-\ \alpha\ A$ se datorește unor forțe de atracție la distanță mică. Energia de legătură pe nucleon este α. Expresia ei arată că asupra unei particule nu acționează decît particulele din imediata vecinătate, analog faptului că asupra unei molecule din picătura de lichid acționează numai moleculele vecine. Faptul că raza nucleului este destul de exact proporțională cu $A^{1/3}$ ($R = r_0 A^{1/3}$) constituie un alt argument pentru a admite că în nucleu materia este distribuită uniform ca într-o picătură de lichid.

Termenul al patrulea explică faptul că particulele de la suprafață sînt atrase mai puțin decît cele din interior, de restul nucleonilor, ceea ce implică un termen pozitiv și deci particulele de la suprafață posedă o energie superficială. Analog forțele de coeziune dintre moleculele de la suprafața unui lichid, dau naștere unei tensiuni superficiale și unei energii superficiale corespunzătoare.

Energia superficială E_s este dată de produsul între suprafața S și tensiunea superficială σ :

$$
E_s = \sigma S = 4\ \pi \sigma\ R^2 = 4\pi \sigma r_0^2 A^{2/3} = \beta A^{2/3} \tag{214}
$$

unde s-a ținut seama de relația (212).

Termenul următor ține seama de faptul că cele mai stabile nuclee corespund cazului în care $Z = A/2$, deci termenul depinde de diferența $\frac{A}{2} - Z$ în mod simetric, adică depinde de $\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2$. Repulsia coulombiană micșorează energia de legătură ; de aceea la nucleele grele numărul neutronilor, mai mare decît al protonilor, compensează repulsia coulombiană a protonilor.

Termenul al șaselea scoate în evidență faptul că pentru nucleele grele repulsia electrostatică dintre protoni crește. Pentru a fi asigurată stabilitatea nucleului este necesar un exces de neutroni. Energia potențială electrostatică $E_{p,e}$ a unei sfere de rază R și sarcină q, repartizată uniform în volumul ei, este :

$$E_{ep} = \frac{3}{5} \cdot \frac{q^2}{R} \tag{215}$$

Ținînd seamă de $q = Ze$ și $R = r_0 A^{1/3}$ se obține termenul al șaselea.

Masa, sau energia de legătură se calculează în imaginea nucleului ca picătură de lichid. Concordanța între masa sau energia de legătură calculată, cu cele experimentale pledează pentru acest model al picăturii de lichid.

Defectul de masă al nucleelor. Se constată că masele nucleelor sînt puțin mai mici decît suma maselor nucleonilor înainte ca ei să fi format nucleul. Diferența aceasta se numește *defect de masă* :

$$\Delta M = ZM_p + (A - Z)\ M_n - M \tag{216}$$

Pentru nucleul de heliu se obține :

$\Delta M = (4{,}032978 - 4{,}002600) = 0{,}030378$ uam sau

$\Delta M = \Sigma m - M$

unde $\Sigma m = 2m_p + 2m_n + 2m_e = 2 \cdot 1{,}007276 + 2 \cdot 1{,}008665 + 2 \cdot 0{,}000548 = 4{,}032978$, iar masa atomică reală a heliului este $M = 4{,}002600$. Ținînd seama de relația lui Einstein $E = \Delta\ Mc^2$ se poate arăta că defectul de masă înmulțit cu c^2 reprezintă energia pusă în libertate cu ocazia formării nucleului.

Stabilitatea nucleelor. Nuclizii la care nu se poate pune în evidență faptul că emit particule, captează electroni sau suferă o ruptură, se numesc stabile.

Stabilitatea unui nucleu cu număr de masă A, număr atomic Z și masă M în raport cu a constituienților nucleonici este dată de relația :

$$[ZM_p + (A - Z)\ M_n - M]\ 931\ \text{MeV} \tag{217}$$

care reprezintă defectul de masă transformat în energie. Cu cît energia degajată la formarea nucleului este mai mare cu atît nucleul format este mai stabil. Unitatea atomică de masă reprezintă :

$$\frac{1}{\mathbf{N}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$

Deci pierderea unei unităţi de masă corespunde la o energie :

$$\Delta E = \frac{c^2}{\mathrm{N}} = 1{,}49 \cdot 10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ MeV}$$

Energia de legătură E pe nucleon se obţine împărţind relaţia (217) la A :

$$E = \frac{ZM_p + (A - Z) \cdot M_n - M}{A} 931 = \left((1{,}00893 - 0{,}00812 \frac{Z}{A} - \right.$$

$$\left. - \frac{M}{A} \right) 931 \text{ MeV} \qquad (218)$$

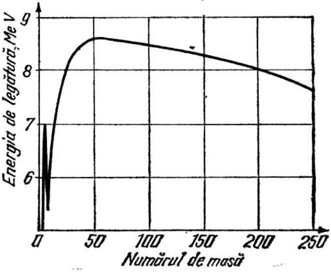


Fig. 104

Energia de legătură pe nucleon variază după o curbă reprezentată în fig. 104.

Maximumul energiei de legătură pe nucleon este cuprins între 8,7 şi 8,8 MeV. Nucleele cu numere de masă cuprinse între 40 şi 85 sînt cele mai stabile. Elementele de la sfîrşitul sistemului cu numere de masă mai mari decît 220 au energii de legătură pe nucleon de circa 7,6 MeV, deci cu 1,0— — 1,2 MeV mai puţin decît pentru nucleele cu masă medie. Aceasta explică de ce nucleele grele sînt radioactive, adică nestabile. Stabilitatea mai mică a acestor nuclee explică posibilitatea fisiunii nucleare. Elementele uşoare ($^4_2$He, $^{12}_6$C, $^{16}_8$O) prezintă o stabilitate care creşte spre elementele de masă medie.

Pentru a caracteriza stabilitatea nucleelor se mai foloseşte fracţia de condensare (fig. 105). Aceasta este dată de raportul :

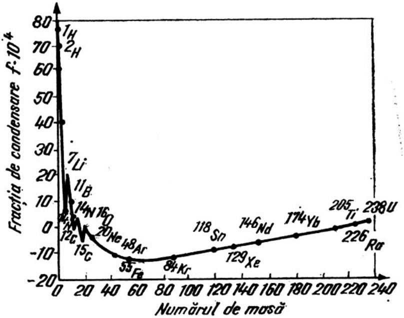


Fig. 105

$$f = \frac{M - A}{A} \qquad (219)$$

care indică abaterile relative ale maselor atomice de la numerele întregi. Aceasta are avantajul că nu necesită cunoaşterea exactă a masei protonului şi neutronului.

Fracţia de condensare arată că la începutul (tabelul 57) sistemul periodic şi la sfîrşitul sistemului periodic nucleele sînt mai puţin stabile decît cele din zona mijlocie. Nucleele atomice cu fracţiuni de condensare mai mici se formează din cele cu fracţiuni de condensare mai mari, cu degajare de energie. Energia degajată este echivalentă cu creşterea defectului

Tabelul 57. **Masele atomice, fracţiuni de condensare, defecte de masă şi abundenţa unor izotopi**

Elementul	Numărul atomic Z	Numărul de masă A	Masa atomică M	Fracţii de condensare $\cdot 10^4$ uam	Defectul de masă ΔM		Abundenţa
					10^3 uam	MeV	
n	0	1	1,00866	—	—	—	
H	1	1	1,00782	+78,2	—	—	(99,98)
H	1	2	2,0141	+70,5	2,38	2,21	(0,015)
He	2	4	4,0026	+ 6,50	30,37	28,23	(99,9998)
Li	3	7	7,0160	+22,9	42,10	39,15	(92,5)
B	5	11	11,0093	+ 8,45	81,76	76,04	(81,2)
C	6	12	12,0000	0 prin definiţie	98,89	91,96	(98,892)
N	7	14	14,0031	+ 2,21	112,2	104,4	(99,635)
O	8	16	15,9949	— 3,19	136,9	127,3	(99,759)
O	8	17	16,9991	— 0,53	141,4	131,5	(0,037)
O	8	18	17,9992	— 0,44	150,0	139,4	(0,204)
F	9	19	18,9984	— 0,84	158,6	147,5	(100)
Ne	10	20	19,9924	— 3,80	172,4	160,3	(90,92)
Al	13	27	26,9815	— 6,85	241,4	224,5	(100)
Si	14	28	27,9769	— 8,25	253,8	236,0	(92,27)
P	15	31	30,9738	— 8,45	282,1	262,3	(100)
S	6	32	31,9721	— 8,72	291,6	271,2	(95,1)
Cl	17	35	34,9688	— 8,91	320,0	297,6	(75,4)
Cl	17	37	36,9659	— 9,22	340,2	316,4	(24,6)
Ar	18	40	39,9624	— 9,40	368,9	343,1	(99,60)
Ti	22	48	47,9479	— 10,8	449,3	417,8	(73,45)
F	26	56	55,9349	— 11,6	528,2	491,2	(91,68)
Kr	36	84	83,9115	— 10,5	785,7	730,7	(56,90)
Sn	50	118	117,9018	— 8,32	1078	1003	(24,01)
Xe	54	129	128,9048	— 7,38	1167	1085	(26,44)
Nd	60	146	145,9127	— 5,98	1301	1210	(17,18)
Gd	64	156	155,9221	— 4,99	1375	1279	(20,47)
Yb	70	174	173,9390	— 3,50	1509	1403	(31,84)
Os	76	192	191,9614	— 2,01	1637	1523	(41,0)
Au	79	197	196,9665	— 1,70	1673	1556	(100)
Tl	81	205	204,9745	— 1,24	1733	1611	(70,50)
Pb	82	208	207,9766	— 1,13	1756	1632	(52,3)
Rn	86	222	222,0175	+ 0,79	1833	1704	
Ra	88	226	226,0254	+ 1,12	1858	1728	
U	92	238	238,0508	+ 2,13	1933	1797	(99,28)
Pu	94	239	239,0522	+ 2,18	1938	1803	

de masă. De exemplu fracţiunea de condensare a $^{16}_{8}O$ este mai mică decît a $^{4}_{2}He$. Deci prin unirea a patru atomi de $^{4}_{2}He$ spre a forma $^{16}_{8}O$, masa ar scădea şi diferenţa de masă ar apărea ca energie. Se trage concluzia că la începutul sistemului periodic sinteza (fuziunea) nucleelor este un proces însoţit de degajare de energie.

Fracţiunea de condensare a $^{235}_{92}U$ este mai mare decît a $^{93}_{36}Kr$ şi $^{140}_{56}Ba$. Deci fisiunea uraniului cu formarea celor două nuclee din urmă, este însoţită de degajare de energie.

Maximul de stabilitate corespunde la Cr, Fe, Ni, ceea ce explică faptul că ultimele elemente constituie partea centrală a pămîntului.

După compoziţia lor, nucleele se împart în mai multe categorii: nuclee cu număr par de protoni şi par de neutroni (tip *pp*), par de protoni şi impar de neutroni (tip *pi*), impar de protoni şi par de neutroni (tip *ip*), impar de protoni şi impar de neutroni (tip *ii*).

Tabelul 58. **Abundenţa nucleelor stabile**

Tipul	Numărul de nuclee
pp	162
pi	56
ip	52
ii	4

Nucleele de tip *pp* sînt foarte stabile şi abundente ($^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$ etc). Stabilitatea se datoreşte faptului că la ocuparea nivelelor inferioare cu protoni şi neutroni, aceştia se aşază în perechi dînd cele mai stabile grupe. Nuclee de tip *pi* şi *ip* stabile sînt puţin frecvente, iar cele stabile de tip *ii* sînt rare (tabelul 58). Există numai patru nuclee uşoare, stabile, dublu impare: $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$ şi $^{14}_{7}N$. Alte două $^{40}_{19}K$ şi $^{176}_{71}Lu$ sînt radioactive. Raritatea acestor nuclee dublu impare se datoreşte probabil faptului că nucleonii lor au spin necompensat, motiv pentru care ele sînt instabile. Nu există nuclee stabile cu numere atomice 43 şi 61, întrucît avînd *Z* impar, iar existenţa nucleelor dublu impare fiind improbabilă, aceste nuclee ar trebui să fie impare. Există elemente vecine (Mo, Ru, Nd, Sm) care au mai mulţi izotopi, dintre care unii sînt stabili şi au mase apropiate de ale elementelor cu numerele atomice 43 şi 61. Existenţa elementelor cu numere atomice 43 şi 61 ar infirma regula conform căreia nu pot exista izobari stabili cu numere atomice consecutive (v. mai departe).

Nucleele stabile sînt numai pînă la *Z* 83. Peste acest număr atomic *Z*, nucleele sînt radioactive.

Nucleele cu *Z* impar au cel mult doi izotopi, cele cu *Z* par au de obicei mai mult de doi izotopi (regula izotopilor a lui F. Aston). Nucleele de tip *pi* şi *ip* au numai cîte un izotop stabil.

Dintre doi izobari cu *Z* diferit prin unitate, unul este instabil (regula izobarilor a lui J. Mattauch).

11

LEGĂTURA CHIMICĂ

Natura forțelor de interacțiune dintre atomii unei molecule determină în mare măsură proprietățile acesteia. Cunoașterea modului în care se face legătura chimică explică proprietățile diferiților compuși.

Filozofii foloseau noțiunea de aviditate în locul celei de afinitate. P. S. de Laplace (1749—1827) a admis că afinitatea atomilor este o atracție reciprocă de aceeași natură ca și forțele de gravitație. Acest gen de forțe însă nu prezintă nici o importanță pentru legătura chimică. H. Davy (1778—1829) descoperind electroliza (1806) a admis că atomii posedă o afinitate reciprocă datorită sarcinilor opuse.

J. J. Berzelius (1779—1848) reluînd ideile lui Davy, în anul 1812, a creat teoria legăturii ionice. El este creatorul teoriei dualiste. În această reprezentare nu se poate înțelege formarea unor molecule din atomi de același fel : O_2, H_2 etc. Teoria dualității este însă adecvată pentru explicarea formării combinațiilor heteropolare. Teoria lui Berzelius a decăzut după 1830, cînd chimia organică, la care teoria dualistă nu se aplică, a început să se dezvolte. Se efectuau reacții de substituție. Se spunea că atomul care substituie posedă o afinitate mai mare decît cel substituit și se întocmeau tabele de afinitate (Ch. L. Berthollet).

Jean Baptiste Dumas (1800—1884) a reușit în anul 1840 să substituie hidrogenul din acidul acetic cu clor, obținînd acid monoclor-acetic, deci se substituie un element electropozitiv cu unul electronegativ (în contradicție cu teoria lui Berzelius), fără ca proprietățile moleculei să se schimbe prea mult.

După Dumas, molecula formează o unitate, un bloc în care atomii își pierd personalitatea (teorie unitară).

Diferitele substanțe se formează prin substituție pornind de la cîteva „tipuri” simple : H_2, H_2O, NH_3, CH_3 etc., de la care se substituie unii atomi cu radicali. Creatorii teoriei tipurilor au fost Ch. F. Gerhardt (1816—1856), A. Laurent (1807—1853) și J. B. Dumas. Doi radicali care se substituie sînt echivalenți din punctul de vedere al afinității lor. Capacitatea atomilor și a radicalilor de a se satura unii pe alții se numește valență. Valența este deci un număr ce reprezintă capacitatea de

combinare. E. Frankland a introdus în anul 1852 conceptul de valență, iar F. A. Kékulé (1857) și A. W. H. Kolbe (1857) au extins această noțiune la carbon, stabilind că valența acestuia este 4. A. S. Cooper (1858) a stabilit, pe lîngă faptul că valența carbonului este 4, și proprietatea acestor atomi de a se lega în lanțuri. A folosit prima dată liniuța între simboluri spre a reprezenta o legătură de valență.

A. M. Butlerov (1861) a arătat că fiecare substanță posedă o formulă chimică de structură în care atomii sînt legați unii de alții. Proprietățile moleculei sînt determinate de structura ei.

J.H. van't Hoff (1874) și J. A. Le Bell (1874) au introdus pentru prima dată noțiunea de structură spațială (stereochimie) admițînd postulatul orientării tetraedrice a celor patru valențe ale atomului de carbon, cu ajutorul căruia au explicat izometria optică.

Ch. A. Würtz (1817—1884) a făcut totuși deosebirea între valență și afinitate. Valența era un număr dat de experiență, iar afinitatea un mecanism pe care nu putea să-l explice. Adoptîndu-se teoria disociației electrolitice a lui S. A. Arrhenius (1859—1927) formulată în 1887, s-a revenit parțial la teoria lui Berzelius.

A. Werner (1866—1919) s-a ocupat de teoria compușilor coordinativi introducînd noțiunea de valență secundară (1893). Combinațiile complexe se formează din molecule saturate din punctul de vedere al teoriei vechi a valenței. A. Werner a dezvoltat stereochimia acestor compuși.

La începutul secolului al XX-lea, descoperiri fundamentale din fizică au modificat și au dezvoltat concepțiile despre legătura chimică.

Dintre acestea se menționează : caracterizarea electronului (J. J. Thomson—1897, R. Millikan—1910), descoperirea structurii atomului (E. Rutherford —1911), construcția învelișului de electroni (N. Bohr —1913). Noua etapă se numește teoria electronică a legăturii chimice. Legătura ionică a fost pusă în acord cu noile concepții asupra structurii materiei de W. Kossel (1916), A. E. van Arkel și I. H. de Boer, A. Magnus etc.

Bazele legăturii covalente au fost puse de G. N. Lewis (1916) și I. Langmuir (1919). Explicarea posibilității de formare a legăturii covalente s-a făcut în 1927 de către W. Heitler și F. London pe baza mecanicii cuantice. Teoria cîmpului cristalin, inițiată de H. Bethe (1929) și J. H. Van Vleck (1935) și dezvoltată de H. Hartmann (1951), a explicat proprietățile combinațiilor complexe pe baza mecanicii cuantice.

E. Schrödinger a stabilit ecuația fundamentală a mecanicii ondulatorii (1926) care a devenit baza chimiei cuantice, ecuație pe care

Heitler şi London au rezolvat-o în anul următor pentru molecula de hidrogen. Teoria hibridizării a fost elaborată de L. Pauling (1928—1931).

Există diferite metode care tratează matematic problema legăturii covalente. Metoda legăturii de valenţă a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), L. Pauling (1933), G. W. Wheland (1933), J. Sherman (1934), R. Daudel, A. Pullman etc. Metoda orbitalilor moleculari a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), G. W. Wheland (1934), C. A. Coulson (1939), H. C. Longuet—Higgins (1947), R. S. Mullikan (1949). G. E. Kimball (1934) a introdus teoria grupurilor în chimia cuantică.

Dintre ultimele nume se citează : P. O. Löwdin, G. Berthier, M. Goeppert — Mayer, A. L. Sklar, R. Pariser, R. G. Parr etc. În această perioadă s-au descoperit noi tipuri de legături : legătura de hidrogen, legătura prin forţe van der Waals, legătura metalică etc.

Clasificarea legăturilor chimice. Legătura ionică, heteropolară sau electrovalenţa se exercită între ionii de semn opus. Ea se explică prin intervenţia unor forţe electrostatice clasice şi se manifestă mai ales în compuşii anorganici. Energia legăturilor ionice este de ordinul zecilor de kilocalorii.

Legătura covalentă, homeopolară sau atomică se realizează printr-un dublet de electroni. Ea se explică prin acţiunea unor forţe de schimb cu acţiune dirijată, forţe prevăzute de mecanica cuantică. Legătura homeopolară se manifestă mai ales în compuşii organici. Există, aşa cum se va arăta covalenţe normale de unul, doi, trei electroni, covalenţe coordinative, legături dative. În ultimul timp se vorbeşte de legături monoelectronice bicentrice, bielectronice bi şi policentrice, polielectronice policentrice etc. Energia legăturilor covalente este de ordinul sutelor de kilocalorii.

Legătura metalică se realizează între atomii din reţeaua unui metal, aliaj etc.

Interacţiunile dintre moleculele cu dipoli permanenţi (W. H. Keesom) şi între cele cu dipol format prin inducţie (P. Debye) se explică prin interacţiunea clasică a acestora pe cînd interacţiunea dintre molecule nepolare sau atomi de mare simetrie se explică pe baza mecanicii cuantice (F. London, forţe van der Waals). Energia legăturilor prin forţe van der Waals este de ordinul unei kilocalorii.

Legătura de hidrogen se realizează prin intermediul unui atom de hidrogen, între doi atomi cu o pronunţată electronegativitate. Se crede că această legătură este în esenţă de natură electrostatică. Energia legăturilor de hidrogen este sub 10 kilocalorii.

Majoritatea legăturilor reale sînt intermediare între aceste tipuri. În cazul hidracizilor este vorba de o tranziţie continuă între legătura de

tip ionic şi cea de tip covalent (tabelul 59). Dacă distanţa reală între sarcinile $+e$ şi $-e$ este r_0, momentul electric teoretic va fi er_0. Dacă legătura între atomii A şi B este n % ionică şi $(100 - n)$ % covalentă, rezultă :

$$\frac{\mu}{er_0} = \frac{n}{(100-n)} \approx \frac{n}{100} \tag{1}$$

Tabelul 59. **Caracterul ionic determinat din momentul de dipol al hidracizilor**

Molecula	r_0, Å	er_0, D	μ, D	μ/er_0	Caracter ionic, %
HF	0,92	4,42	1,98	0,45	45
HCl	1,28	6,07	1,03	0,17	17
HBr	1,43	6,82	0,79	0,12	12
HI	1,62	7,74	0,38	0,05	5

D (Debye) = 10^{-18} u. e.s. C.G.S.

unde $n = 20{,}85.10^{10}\mu/r_0$. Pentru acidul clorhidric de exemplu se determină un moment electric experimental $\mu = 1{,}03.10^{-18}$ u.e.s. C.G.S. = 1,03D (Debye). Difracţia de electroni în gaz dă $r_0 = 1{,}26.10^{-8}$ cm. Cu aceste date se deduce că legătura H—Cl are 17 % caracter ionic şi 83 % caracter covalent (tabelul 59). Caracterul ionic scade pe măsura creşterii masei moleculare, în timp ce caracterul covalent creşte.

Între două tipuri de combinaţii complexe, proprietăţile magnetice indică o tranziţie discontinuă. Fierul formează compusul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ în care liganzii folosesc orbitalii $4s^2$, $4p^6$, $3d^5$, rămînînd cinci electroni ai fierului în cei cinci orbitali $3d$, ceea ce conferă compusului un puternic paramagnetism. În hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$, grupele cian folosesc orbitalii $3d^4$, $4s^2$, $4p^6$ sau $d^2\,sp^3$, iar cei şase electroni ai fierului se împerechează în cei trei orbitali rămaşi. În acest caz, substanţa este diamagnetică.

Corelaţia între tipul de legătură şi proprietăţi este în mare măsură calitativă. Astfel, de exemplu, în seria fluorurilor care urmează, între trifluorură de aluminiu AlF_3 şi tetrafluorură de siliciu SiF_4 s-ar putea presupune, din variaţia punctelor de topire, o trecere de la un compus ionic AlF_3 la un compus covalent SiF_4 :

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
p.t.	995°C	1263°C	1257°C	−90°C	−94°C	−54°C

Totuşi, între AlF_3 şi SiF_4 există o mică deosebire în ceea ce priveşte tipurile de legătură, ceea ce nu justifică o scădere bruscă a punctului de topire. În primele trei halogenuri există o structură ionică cu numărul de coordinaţie şase pentru metal. Tetrafluorura de siliciu formează cristale

moleculare cu forţe van der Waals între molecule, singurele care se rup la topire, ceea ce explică scăderea punctului de topire.

De aceea, distanţele interatomice, duritatea, clivajul, punctele de fierbere şi de topire, compresibilitatea etc. se discută ţinînd seamă de corelaţia : tip de legătură — structură — proprietăţi.

LEGĂTURA IONICĂ

P. Drude a fost primul care a admis că valenţa pozitivă este egală cu numărul de electroni pe care îl poate pierde un element, iar cea negativă cu cei pe care îi poate cîştiga. Legătura ionică sau electrovalentă a fost dezvoltată de J. J. Berzelius. W. Kossel a reluat teoria dualistă punînd-o în acord cu concepţiile asupra structurii atomului (1916). W. Kossel a scos în evidenţă faptul că în procesul de pierdere şi cîştig de electroni se tinde ca ionii să posede o structură electronică de tip gaz inert, adică o structură de 8 sau 18 electroni, care este foarte stabilă.

Ionii formaţi se atrag datorită legii lui Coulomb pînă la o anumită distanţă, la care suprapunerea (respingerea) straturilor electronice contrabalansează forţa de atracţie.

O imagine asupra formării unei „molecule" de NaCl se poate reda pe scurt în modul următor : elementele electropozitive pot pierde electroni avînd un potenţial de ionizare mic. Elementele electronegative acceptă electronii avînd afinitate pentru electroni. Dacă afinitatea pentru electroni ar fi mai mare decît potenţialul de ionizare, electronul s-ar extrage uşor. Lucrurile se petrec invers chiar cu elementele extreme ale celor două grupe. De exemplu, afinitatea pentru electron a clorului este 3,8 eV, iar potenţialul de ionizare al sodiului este 5,0 eV. Deci, mai este necesară o energie suplimentară de 1,3 eV spre a se putea extrage electronul. Aceasta provine din energia de interacţiune electrostatică a celor doi atomi care este :

$$E = -\frac{e^2}{r}\ \text{erg} = -\frac{300\ e}{r}\ \text{eV} \tag{2}$$

Deoarece $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.C.G.S., înseamnă că expresia de mai sus este egală cu 1,3 eV la distanţa r de 11 Å. Deci electronul poate fi pierdut de sodiu cînd distanţa între atomi este de 11 Å; apar astfel ionii Na^+ şi Cl^-. Întrucît distanţa experimentală de echilibru este 1,4 Å înseamnă că energia de interacţiune este 10,2 eV, dintre care 1,3 eV se cheltuiesc la extragerea electronului, iar $8{,}9 \cdot 23{,}06 = 205$ kcal/mol reprezintă căldura de formare a unui mol de „molecule" de NaCl. În clorura de sodiu cristalină nu există „molecule NaCl" ci un agregat tridimensional de ioni. Numai în stare gazoasă s-au putut pune în evidenţă astfel de molecule. Deci, o moleculă ionică se formează în modul următor : atomii interacţionează datorită agitaţiei termice, la o anumită distanţă se formează ioni

prin cedare şi acceptare de electroni şi aceşti ioni se atrag pînă la distanţa de echilibru. Ionul de sodiu posedă configuraţia gazului rar pe care îl precede în sistem (neonul), iar clorul posedă configuraţia gazului rar care îi urmează în sistem (argonul).

Procesul acesta a fost extins de Kossel la toţi atomii. În perioadele scurte, primele elemente pierd electroni iar ultimele elemente cîştigă electroni pentru a se transforma în ioni cu configuraţie electronică exterioară de opt electroni. În perioadele lungi, primele zece elemente pierd de preferinţă electronii *ns*. Aceste elemente sînt deci metale. Începînd cu al unsprezecelea, elementele conţin în penultimul strat 18 electroni. Aceste elemente se comportă ca şi elementele din perioadele scurte. Primele patru pierd electroni transformîndu-se în ioni pozitivi, cu configuraţie exterioară de 18 electroni, iar ultimele patru elemente cîştigă electroni, transformîndu-se în ioni negativi cu configuraţie exterioară de opt electroni. Pentru motivele de mai sus există mai multe metale decît nemetale.

Electrovalenţa maximă pozitivă este egală cu numărul de electroni pe care îi poate pierde atomul pentru a cîştiga o structură de gaz rar de 8 electroni, sau un înveliş de 18 electroni. Electrovalenţa maximă pozitivă nu depăşeşte cifra 8.

Electrovalenţa maximă negativă este numărul de electroni pe care îi poate reţine atomul spre a atinge structura gazului rar care urmează imediat în sistemul periodic. Cifra aceasta nu este mai mare decît 4.

W. Kossel a extins acest mecanism chiar la combinaţiile care nu sînt ionice. Astfel, el a admis formarea unor ioni ca : C^{4-}, N^{3-}, Ta^{5+}, V^{5+}, ale căror combinaţii binare nu conduc curentul electric în soluţie. Teoria lui Kossel nu explică formarea combinaţiilor din acelaşi fel de atomi : O_2, Cl_2, N_2 etc.

Suma valorilor absolute ale electrovalenţelor poate atinge cifra 8 (regula lui R. Abegg). Ionii elementelor reprezentative au un strat electronic exterior de tip gaz rar ; ionii elementelor de tranziţie au stratul exterior incomplet, în sensul că posedă în stratul exterior 8 pînă la 18 electroni, iar ionii pămînturilor rare, aproape toţi trivalenţi, au un strat interior incomplet în sensul că în acest strat se găsesc 19 pînă la 32 electroni. Se înţelege aici prin configuraţie incompletă o configuraţie diferită de cele ale gazelor inerte. Ionul de potasiu are configuraţia electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$; ionul Co^{2+} are configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$, ionul La^{3+} are configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^0\ 5s^2\ 5p^6$.

Teoria lui Kossel a explicat posibilităţile de formare şi stabilitatea combinaţiilor complexe, care în teoria lui A. Werner obţinuseră o explicaţie formală. Teoria lui Kossel, aplicată combinaţiilor complexe, reduce problema formării şi stabilităţii lor la o problemă de energetică clasică.

Se admite că doi ioni cu sarcinile m şi m' interacţionează cu o forţă :

$$F = -\frac{m\,m'}{r^2} \qquad (3)$$

Cînd aceştia se apropie cu $-\mathrm{d}r$, lucrul elementar $\mathrm{d}L$ efectuat este :

$$\mathrm{d}L = -F\,\mathrm{d}r = \frac{m\,m'}{r^2}\,\mathrm{d}r \tag{4}$$

de unde :

$$L = \int_{\infty}^{d} \frac{m\,m'}{r^2}\,\mathrm{d}r = -\frac{m\,m'}{d} \tag{5}$$

unde d este distanţa de echilibru şi r, raza ionului. $\Delta E = -L$ este variaţia energiei sistemului în procesul de interacţiune în care se produc forţe de atracţie şi de repulsie.

Pentru un ansamblu de ioni, energia sistemului va fi :

$$\Delta E = \sum \frac{m\,m'}{d} \tag{6}$$

Pentru un compus simplu de tipul MX, dacă r şi r' sînt razele celor doi ioni, va exista un singur termen atractiv şi deci :

$$\Delta E = -\frac{e^2}{r + r'} \tag{7}$$

Pentru un compus complex de tipul $[MX_2]^-$, ţinînd seama de fig. 106 se poate scrie :

$$\Delta E = -\frac{2\,e^2}{r + r'} + \frac{e^2}{2\,(r + r')} = -\,1{,}5\,\frac{e^2}{r + r'} \tag{8}$$

Deci există doi termeni atractivi şi un termen repulsiv.

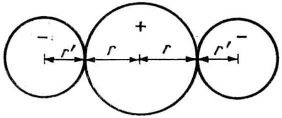


Fig. 106

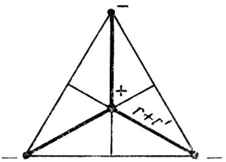


Fig. 107

Pentru un compus complex de tipul $[MX_3]^{2-}$ (fig. 107), se poate scrie :

$$\Delta E = -\,3\,\frac{e^2}{r + r'} + 3\,\frac{e^2}{\sqrt{3}(r + r')} = -\,1{,}268\,\frac{e^2}{r + r'} \tag{9}$$

În acest caz sînt trei termeni de atracție a cationului din centru cu ionii monovalenți negativi aflați în vîrfurile triunghiului echilateral la distanța $r + r'$ și trei termeni de repulsie referitori la interacțiunea anionilor de pe cele trei laturi, aflați la distanța $\sqrt{3}\,(r + r')$.

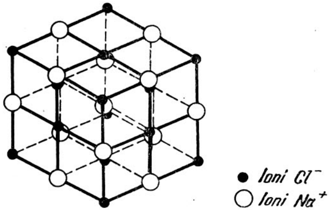


Fig. 108

Tabelul 60. **Energia unui ion complex cu valența 4**

n	$\Sigma \frac{mm'}{d}$	
	Ioni monovalenți	Ioni bivalenți
1	−2,00	−4,00
2	−3,75	−7,00
3	−5,13	−8,59
4	−6,16	−8,66
5	−6,76	−7,06
6	−7,00	−4,00
7	−6,55	+1,68
8	−0,15	+6,42

Deci, pentru cazul în care interacționează un cation monovalent cu un anion monovalent, cel mai stabil compus nu este cel ce corespunde saturării valențelor clasice MX, ci un ion complex de tipul $[MX_2]^-$ pentru care energia sistemului este minimă. Ionul complex $[MX_3]^{2-}$, cu număr de coordinație *3*, este mai puțin stabil $(-1{,}268 > -1{,}5)$. Acest calcul simplu explică posibilitatea de formare și stabilitatea unor combinații complexe. Calcule de acest tip prevăd pentru energia unui ion cu valența 4 înconjurat de 6 ioni monovalenți sau de 3 sau 4 ioni divalenți stabilitatea maximă conform tabelului 60. Rezultatul este în foarte bună concordanță cu experiența.

Calculul de mai sus se referă numai la interacțiuni de natură electrostatică coulombiană (forțe de atracție și de repulsie). Scăderea energiei sistemelor în cursul formării combinațiilor calculată mai sus nu are o legătură cu stările energetice ale ionilor respectivi.

Compușii tipic ionici formează în stare solidă rețele tridimensionale. Admițînd interacțiuni coulombiene de atracție și de repulsie între un ion central și succesiunile de ioni pozitivi și negativi s-a putut calcula energia reticulară a unei molecule-gram din compusul respectiv, pornind de la ioni gazoși plasați la infinit și apoi obligați să se organizeze într-o rețea tridimensională, ionică, solidă. Energia degajată la formarea unui mol de substanță din ioni gazoși se numește *energie de rețea*. În cazul NaCl, asupra ionului Na^+

din centru (fig. 108) acţionează prima vecinătate de 6 ioni negativi situaţi la distanţa r, apoi a doua vecinătate de 12 ioni pozitivi, situaţi la distanţa $\sqrt{2}r$, apoi a treia vecinătate de 8 ioni negativi situaţi la distanţa $\sqrt{3}r$, apoi şase ioni de acelaşi semn situaţi la distanţa $2r$ etc. Suma acestor energii de interacţiune este :

$$-A\frac{e^2}{r} = -\frac{6e^2}{r} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}\,r} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}\,r} + \frac{6e^2}{2r} \quad \ldots \tag{10}$$

unde r este cea mai scurtă distanţă anion — cation.

Energia de reţea U este chiar această sumă scrisă pentru un mol:

$$U = -\mathbf{NA}e^2/r \tag{11}$$

unde $\mathbf{N}$ este numărul lui Avogadro şi $\mathbf{A}$ — coeficientul lui Madelung, caracteristic pentru fiecare tip de reţea (pentru NaCl, $\mathbf{A} = 1{,}74756$).

M. Born a introdus, în afară de atracţiile şi repulsiile coulombiene, şi o repulsie a norilor de electroni dată de termenul $\frac{B}{r^n}$, unde n este un număr (pentru NaCl $n = 8{,}76$) care se măsoară din compresibilităţi şi arată că aceste forţe de repulsie necoulombiene scad repede cu distanţa, iar B este o constantă care se elimină punînd condiţia ca energia să fie minimă. Deci :

$$U = -\frac{\mathbf{NA}e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{12}$$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = 0 = \frac{\mathbf{NA}e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} \tag{13}$$

$$U = -\frac{\mathbf{NA}e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{14}$$

Aceasta este formula lui M. Born-A. Landé (1918). Pentru a calcula energia de reţea mai exact, M. Born şi J. E. Meyer au folosit un termen de repulsie exponenţial Be^{-Kr}. Meyer şi L. Helmholtz au ţinut seamă de contribuţiile van der Waals de atracţie, de energia de zero — London şi de intervenţia acţiunilor de polarizare. Toate sînt de natură electrică.

Valorile energiei de reţea, calculate cu această formulă, se verifică cu ajutorul ciclului F. Haber-M. Born (1919), care permite calcularea energiei de reţea din date termochimice. Ciclul poate fi realizat pe două căi pe care se poate ajunge de la atomi sau molecule obişnuite la un mol de cristal. Prima este o cale directă de reacţie căreia i se măsoară căldura de formare a unui mol de cristal. Calea indirectă, constă în trans-

formarea atomilor sau moleculelor în atomi gazoşi, apoi in ioni care se inserează în reţeaua cristalină (fig. 109).

Cunoscînd datele ciclului în afară de una, aceasta din urmă se poate calcula. Pentru energia de reţea, se calculează cu acest ciclu şi cu formula (14), pentru unele combinaţii, valorile din tabelul 61.

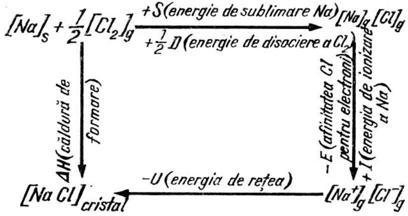


Fig. 109

Tabelul 61. **Energia de reţea a unor halogenuri la 0 °K**

Compusul	U teoretic kcal/mol		U experimental kcal/mol	
	Ecuaţia (14)	Ecuaţia (14) plus alte corecţii	Ciclul H–B	Determinat
NaF	213,8	215,4	216,9	—
NaCl	179,2	183,5	185,3	180,7
NaBr	170,5	175,5	176,2	175,8
NaI	159,6	164,3	164,4	166,2

Ciclul Haber-Born, de exemplu, arată că fluorura de argon are căldura de formare de 139 kcal/mol. Se poate spune că acest compus este instabil, deoarece are o căldură de formare foarte pozitivă. Căldura de formare calculată pentru diclorura de calciu $CaCl_2$, de —190,4 kcal/mol şi pentru diclorura de bariu $BaCl_2$ de —205 kcal/mol, concordă bine cu experienţa. Pentru diclorura de platină $PtCl_2$ se obţine prin calcul valoarea negativă de —105 kcal/mol, iar experimental se găseşte —34 kcal/mol. Ipoteza formării unui compus ionic nu este total veridică. În acest caz, compuşii prezintă un caracter covalent.

Intervenţia polarizării în expresia energiei de reţea se poate prezenta astfel : se admite că un ion deformabil A vine de la infinit pînă la distanţa d_0 de cationul C nedeformabil şi că în procesul de apropiere are loc o separare a sarcinilor electrice din cauza deformabilităţii α (fig. 110), adică se naşte un dipol indus. Pentru această separare a sarcinilor se cheltuieşte un lucru mecanic L.

Ținînd seama că momentul electric de dipol este $p = Zel = \alpha E$, rezultă :

$$L = \int_0^l EZe\, dl = \int_0^{E_l} \alpha\, E\, dE = \frac{\alpha}{2} E_l^2 \qquad (15)$$

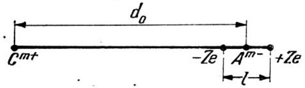


Fig. 110

şi deoarece $p_l = \alpha E_l$ se obține :

$$L = \frac{p_l^2}{2\alpha} \qquad (16)$$

Cîmpul E_l al cationului în centrul anionului va fi $\frac{m}{d_0^2}$, deci lucrul eliberat de sistem prin deformare va fi :

$$-L = -\frac{\alpha}{2} E_l^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \qquad (17)$$

Dar sarcinile $\pm Ze$ modifică valoarea energiei coulombiene eliberată prin apropierea ionilor. Aceasta devine :

$$-\sum \frac{mm'}{r} = -\left[\frac{mm'}{d_0} - \frac{Zem}{d_0 - \frac{l}{2}} + \frac{Zem}{d_0 + \frac{l}{2}}\right] = -\frac{mm'}{d_0} - \frac{Zeml}{d_0^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2} \qquad (18)$$

Deci energia eliberată la apropierea celor doi ioni este :

$$E = -L - \sum \frac{mm'}{r} = -\frac{mm'}{d_0} + \frac{Zeml}{d_0^2 - \frac{l^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \qquad (19)$$

Ținînd seama că $Zel = \alpha E_l = \alpha \frac{m}{d_0^2}$ şi neglijînd pe $\frac{l^2}{4}$ se obține pentru energia eliberată :

$$E = -\frac{mm'}{d_0} + \frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \qquad (20)$$

sau ţinînd seamă de termenii de repulsie necoulombieni, care introduc un factor $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ se obţine :

$$U = -\frac{A_0}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + C_0 \frac{\alpha}{d_0^4} \tag{21}$$

Termenul întîi din relaţia (21) se numeşte termen Born, cel de al doilea Debye. Coeficientul C_0 este dat de termenii pozitivi ai seriei Madelung, în care rădăcinile pătrate şi se înlocuiesc cu pătrate şi d_0 cu d. Formula de mai sus arată că energia de reţea depinde de aranjamentul ionilor (reflectat în A_0 şi C_0), de distanţa lor minimă d_0, de polarizarea ionilor α. Intervenţia polarizării determină abateri de la reţelele ionice care trec în reţelele stratificate şi apoi în reţelele moleculare atunci cînd fenomenele de polarizare cresc.

Calculele electrostatice la hidraţi şi la amoniacaţi au fost aplicate de A. M a g n u s. Interacţiunea unui ion central cu doi dipoli permanenţi cu moment μ se poate împărţi în atracţia ionului cu dipoli şi în respingerea dipolilor (fig. 111). Dacă sarcina ionului central este ne şi dipolii au sarcină n_1e şi lungimea l, iar r este distanţa între centrul ionului central şi centrul dipolilor, atunci forţa F_1 de atracţie şi de repulsie între ionul central şi un dipol este :

$$F_1 = n\,n_1\left[\frac{e^2}{\left(r + \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{e^2}{\left(r - \frac{l}{2}\right)^2}\right] \tag{22}$$

Pentru $\frac{l^2}{4}$ neglijabil, F_1 devine :

$$F_1 = -2nn_1 e^2 \frac{l}{r^3} = -\frac{2ne\mu}{r^3} \tag{23}$$

unde $\mu = n_1ed$. Energia de legătură a celor doi dipoli cu ionul central este : $\mathrm{d}E_1 = 2F_1\mathrm{d}r$ sau $E_1 = 2\int_{\infty}^{r} F_1\mathrm{d}r$. Deci energia eliberată la interacţiunea unui ion central cu doi dipoli este :

$$E_1 = -\frac{2ne\mu}{r^2} \tag{24}$$

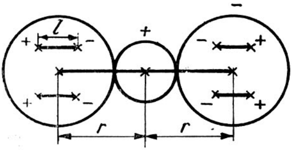


Fig. 111

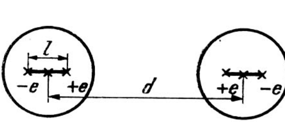


Fig. 112

Pe de altă parte, dipolii se influenţează reciproc. Dacă ei se găsesc la distanţa d (fig. 112), energia lor de interacţiune este :

$$E_2 = -\frac{n_1^2e^2}{d} - \frac{n_1^2e^2}{d} + \frac{n_1^2e^2}{d+l} + \frac{n_1^2e^2}{d-l} = 2\,n_1^2e^2\left[-\frac{1}{d} + \frac{1}{d^2-l^2}\right] =$$

$$= \frac{2n_1^2\,e^2d^2}{d\,(d^2-l^2)} = \frac{2\mu^2}{d\,(d^2-l^2)} \cong \frac{2\mu^2}{d^3} \quad (25)$$

Dacă $\mu = n_1el$ şi $d = 2r$, energia de interacţiune este :

$$E_2 = \frac{1}{4}\,n_1^2\,e^2\,\frac{l^2}{r^3} = \frac{1}{4}\,\frac{\mu^2}{r^3} \quad (26)$$

Energia totală a ionului complex va fi :

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{4}\,\frac{\mu^2}{r^3} - \frac{2ne\mu}{r^2} \quad (27)$$

Respingerea reciprocă a dipolilor fiind mică, s-a putut explica teoretic faptul cunoscut din experienţă că acelaşi ion central prezintă adesea numere de coordinaţie mai mari în complecşi de tipul amoniacaţilor şi hidraţilor, decît în complecşi de tipul sărurilor duble. Formarea unui complex stabilizează şi de data aceasta sistemul respectiv. Astfel, dioxidul de cupru CuO_2 nu există, în timp ce diiodura tetraminocuprică $[Cu(NH_3)_4]\,I_2$ poate exista.

Uneori se observă serioase abateri ; de exemplu nu se poate explica de ce unele molecule cu momente de dipol permanent mai mari decît al apei sau amoniacului nu funcţionează ca liganzi. Se cunosc o serie de compuşi în care un ion interacţionează cu molecule nepolare. Astfel sînt : I_3^-, ICl_2^-, I_5^-, I_9^-, $(BrF_4)^-$, $(ICl_4)^-$. Moleculele nepolare se pot coordina, apare un dipol indus şi ca urmare, o atracţie care face posibilă formarea acestor combinaţii. Cînd sînt introduşi în soluţii apoase, ionii se hidratează (se solvatează).

Teoria electrostatică este suficientă pentru a explica, într-o formă generală, de multe ori calitativă, proprietăţile esenţiale ale unui număr de compuşi ionici. Modelul electrostatic a fost utilizat în ultimul timp, pe baza mecanicii cuantice, pentru prevederea unor proprietăţi importante ale combinaţiilor complexe cu un pronunţat caracter ionic. Teoria numită *teoria cîmpului cristalin*, a fost iniţiată de H. Bethe (1929) şi J. H. Van Vleck (1935). Ideile acestora au fost dezvoltate de H. Hartmann (1951), Y. Tanabe şi S. Sugano (1954) etc.

În teoria cîmpului cristalin se admite că ionul central M^{n+} dintr-un complex $[MX_p]^{(n-mp)}$ suferă acţiunea unui cîmp electric generat de liganzii săi (X^{m-}). Această perturbaţie a nivelelor energetice ale ionului central, introdus în cîmpul liganzilor, se calculează în ipoteza lipsei suprapunerii norilor de electroni ai ionului central şi ai liganzilor, adică în ipo-

teza unei interacţiuni slabe, pornind de la un model electrostatic. În mod amănunţit s-a studiat scindarea nivelelor degenerate ale electronilor *d* ale elementelor de tranziţie în cîmpul liganzilor de o anumită simetrie. În aceste calcule se rezolvă următoarele probleme : interacţiunea electronilor cu nucleul, repulsia interelectronică, interacţiunea cu cîmpul liganzilor, interacţiunea spin-orbită, interacţiunea cu un cîmp magnetic exterior. În cîmpul liganzilor, termenii spectrali ai ionului central se scindează în una sau mai multe componente. Tranziţiile între termenul fundamental şi cei superiori explică spectrele combinaţiilor complexe. Modul în care sînt ocupate noile nivele cu electroni determină proprietăţile magnetice. Teoria explică spectrele de rezonanţă paramagnetică, reacţiile de substituţie, constantele de disociere, potenţialele de oxido-reducere etc.

Se dă următorul exemplu calitativ. Se ştie că ionul Ti^{3+} posedă un singur electron *d*. Există cinci nivele *d* de energie egală care pot fi ocupate de electroni cu spin antiparalel, cîte doi pe fiecare nivel. Deci în total 10 electroni cu aceeaşi energie. Orbitalii *d* (v. atomul hidrogenoid) prezintă domenii de maximă probabilitate a distribuţiei densităţii electronice în spaţiu, aşa cum se observă în fig. 54.

Cei cinci orbitali *d* se notează : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$. Interacţiunea orbitalilor *d* cu un cîmp de simetrie octaedrică poate fi discutată calitativ, ţinînd seamă de structura ionului octaedric (fig. 113). Ionii de clor (liganzii) interacţionează cu orbitalii d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ a căror probabilitate de prezenţă este mare în direcţia acestor ioni. Orbitalii aceştia vor fi destabilizaţi în mod egal, adică energia lor va creşte în raport cu energia nivelului *d* din ionul liber. Se formează un nou nivel dublu degenerat, de

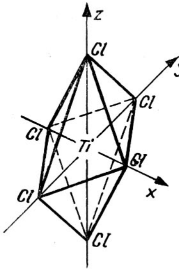


Fig. 113

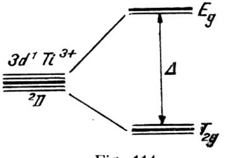


Fig. 114

energie mai mare notat E_g (fig. 114). Ceilalţi trei orbitali d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, a căror probabilitate de prezenţă este maximă după bisectoarele axelor carteziene vor fi, din contră, stabilizaţi în măsură egală în cîmpul octaedric formînd un nivel triplu degenerat, notat T_{2g}. Gradul de scindare este caracterizat de parametrul Δ, în cm^{-1}.

Electronul d al Ti^{3+} se plasează pe nivelul T_{2g}. Excitarea acestui electron pe nivelul E_g şi căderea sa din nou pe T_{2g} produce o bandă în spectrul său de absorbţie.

Aspectul scindării şi mărimea ei depinde de natura ionului central, de natura liganzilor şi de simetria cîmpului.

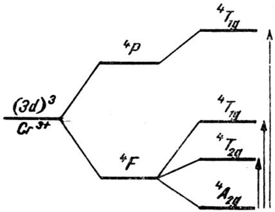


Fig. 115

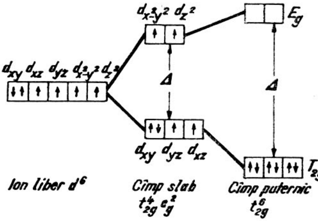


Fig. 116

Prin consideraţii de simetrie (teoria grupurilor) se poate prevedea modul în care se scindează un anumit termen al ionului central şi deci numărul de benzi din spectru. Calculele cantitative pe baza mecanicii cuantice prevăd atît numărul de benzi, cît şi domeniul din spectru, în care trebuie să absoarbă compusul respectiv. Astfel, pentru ionul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se prevede o bandă de absorbţie cu un maxim la 4 900 Å, ceea ce se constată şi experimental.

Pentru ioni cu mai mulţi electroni d, lucrurile nu pot fi prezentate în modul simplist de mai sus. Diagrama de scindare a doi cuadrupleţi ^4P, ^4F ai cromului trivalent $(3\,d)^3$ este dată de fig. 115. Aceştia posedă energia cea mai scăzută şi sînt afectaţi în primul rînd de cîmpul liganzilor cu producerea unor benzi de absorbţie în vizibil. Cele trei tranziţii între noile nivele prevăzute de teoria cîmpului cristalin au fost determinate pentru ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ la 17 400 cm^{-1}, 24 000 cm^{-1} şi 37 000 cm^{-1}. În fig. 115, A_{2g} este o notaţie a unui nivel simplu degenerat.

Într-o schemă monoelectrică (fig. 116), adică admiţînd şi pentru alţi ioni valabilă scindarea nivelelor d ca în cazul Ti^{3+} şi ocupînd nivele nou create cu electronii respectivi, conform principiilor lui Hund şi Pauli, proprietăţile complecşilor d^6(Co^{3+} şi Fe^{2+}) se explică astfel : cînd cîmpul liganzilor este slab (compus ionic), Δ este mic, nivelele E_g sînt apropiate de T_{2g}. Ele sînt ocupate întîi toate de cîte un electron şi apoi se împerechează electronii (principiul lui Hund). Rezultă compuşi cu spin maxim (mulţi electroni neîmperecheaţi) puternic paramagnetici. De exemplu : $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ (patru electroni impari), $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (patru electroni impari) au cîte patru electroni în nivelele T_{2g} şi doi în E_g. Cînd cîmpul este puternic, Δ este mare, se ocupă întîi nivelul fundamental T_{2g} cu şase

electroni şi numai după aceea nivelul E_g. Rezultă, în cazul complecşilor de Co^{3+} şi Fe^{2+}, o configuraţie în care toţi electronii sînt împerecheaţi; substanţa complexă trebuie să fie diamagnetică. Configuraţiile electronice sînt notate cu literele mici corespunzătoare literelor mari ale nivelelor energetice în fig. 116.

Cele de mai sus se pot generaliza în formă cantitativă la toţi ionii complecşi. În teoria orbitalilor moleculari se admite o interacţiune puternică între norii de electroni ai ionului central şi ai liganzilor, o suprapunere a acestora cu formarea unei legături covalente. Orbitalii care descriu electronii de legătură sînt orbitali moleculari rezultaţi dintr-o combinare liniară a orbitalilor ionului central şi ai liganzilor. Teoria orbitalilor moleculari aplicată la combinaţiile complexe se numeşte *teoria cîmpului liganzilor*.

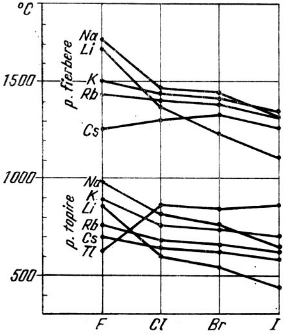


Fig. 117

Proprietăţile generale conferite de legătura ionică. Legăturile ionice sînt destul de puternice (energia lor este de ordinul zecilor de kilocalorii). Deci, este necesară o energie mare pentru a le rupe. Din această cauză, punctele de topire ale combinaţiilor ionice sînt destul de înalte, de ordinul a 1000°C. Punctele de fierbere sînt şi mai înalte (fig. 117). Punctele de fierbere şi de topire scad pe măsura creşterii razelor, deoarece în acest sens, scade energia de reţea. Pentru a aprecia cum influenţează diferiţii factori soliditatea reţelelor ionice, în continuare se calculează căldura de sublimare ΔH_S, care reprezintă cantitatea de căldură necesară transformării unui mol de substanţă din stare solidă în stare gazoasă.
Aceasta este dată de relaţia :

$$\Delta H_S = U - E_M$$

unde U este energia de reţea (14) şi E_M este energia unei molecule gram, care se formează din ioni gazoşi ce se apropie de la infinit, formînd molecule gazoase care nu interacţionează între ele :

$$E_M = -\mathbf{N}\frac{e^2}{r^+ + r^-}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{e^2\mathbf{N}\alpha}{2(r^+ + r^-)^4} \qquad (28)$$

unde A este coeficientul lui Madelung, egal cu unitatea.

Deci :

$$\Delta H_S = U - E_M = \frac{e^2N}{r^+ + r^-}\left[(A-1)\left(1-\frac{1}{n}\right) - \frac{\alpha}{2(r^+ + r^-)^3}\right] \quad (29)$$

unde r^+ și r^- sînt raza cationului respectiv a anionului. Relația obținută arată că cu cît polarizabilitatea α este mai mare, cu atît căldura de sublimare este mai mică. Analog se poate discuta influența polarizabilității asupra punctelor de topire și de fierbere. Polarizabilitatea iodului fiind mare în raport cu a altor halogeni, punctele de fierbere vor fi joase, deci iodura de litiu are cel mai scăzut punct de fierbere întrucît aceasta este halogenura alcalină în care fenomenele de polarizare sînt cele mai puternice.

Tabelul 62. **Punctele de fierbere și de topire ale unor oxizi**

Substanța	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
p.t.	—	2 800	2 050	1 725	580	16,8	−91,5
p.f.	1 275	2 850	3 300	2 590	594	44,8	82

Punctele de topire și de fierbere ale compușilor ionici cresc cu creșterea valenței Pentru fluorura de sodiu NaF punctele de topire și de fierbere sînt 992 și respectiv 1 700°C, iar pentru difluorura de magneziu MgF_2 sînt 1266°C respectiv 2 260°C. Creșterea valenței duce, însă, la apariția unui caracter covalent care scade punctele de topire și de fierbere, întrucît în acest caz se rup forțele intermoleculare slabe și nu legăturile covalente. (tabelul 62). Corelația puncte de fierbere sau topire — tip de legătură sau energie de rețea ionică trebuie să pornească de la cunoașterea exactă a tipurilor de rețele și a distanțelor interatomice experimentale.

Combinațiile ionice se dizolvă în dizolvanți cu constantă dielectrică mare. Conform legii lui Coulomb, acești dizolvanți micșorează foarte mult forțele electrostatice care rețin ionii în rețeaua cristalină, permițîndu-le să se miște liber în soluție. Ionii din soluție interacționează cu molecule de dizolvant (solvatare). Primul strat de molecule poate fi reținut de ion destul de puternic. În cazul apei, fenomenul de solvatare se numește *hidratare*. Energia necesară ruperii rețelei provine în parte și din căldura de hidratare. Din această cauză majoritatea combinațiilor anorganice se dizolvă în apă. În apă, ionii pot fi dirijați de un cîmp electric. Combinațiile ionice sînt deci electroliți.

Substanțele ionice prezintă un moment de dipol permanent foarte mare. Momentul de dipol al combinațiilor covalente este mic în raport cu al combinațiilor ionice.

Distanțele interionice, duritate etc. se pot discuta pe baza conceptului de legătură ionică. Noțiunea de legătură ionică conferă combinației respective un ansamblu de calități, care într-o formă calitativă pot fi sesizate apriori.

LEGĂTURA COVALENTĂ

W. Ramsay a admis primul (1908) că legătura chimică se face prin intermediul electronilor. J. J. Thomson a admis ideea unui schimb de electroni între atomi înainte de a se lega între ei (1907).

J. Stark (1902—1912) şi A. L. Parson au dat primul exemplu de legătură formată prin punerea în comun a electronilor. J. J. Thomson şi J. Stark au introdus noţiunea de electroni de valenţă. După această dată, G. H. Lewis (1916) a admis o altă cale de formare a octetului şi anume prin punerea în comun a electronilor, admiţînd ideile lui W. Kossel asupra stabilităţii deosebite a gazelor rare. Teoria octetului a fost dezvoltată de I. Langmuir (1919) şi N. V. Sidgwick pentru legătura covalentă.

După Lewis, molecula de clor se formează ca în schema reprezentată în fig. 118. G. Huygens (1922) admite că electronii sînt aşezaţi în vîrfurile unui tetraedru. T. M. Lowry (1923) a introdus noţiunea de legătură semipolară.

Moleculele covalente se formează prin punerea în comun a doi electroni, cîte unul de la fiecare atom, completînd astfel octetul atomilor participanţi. Fiecare electron pus în comun aparţine ambilor atomi. Reprezentînd prin puncte numai electronii de valenţă ai unor atomi, se pot scrie formulele unor molecule punînd în evidenţă repartiţia acestor electroni :

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H : H$$

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : \rightarrow H : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} :$$

Un atom de hidrogen se combină cu alt atom de hidrogen, astfel ca molecula de hidrogen şi, prin aceasta, fiecare atom de hidrogen să posede configuraţia stabilă a heliului. Un atom de clor se combină cu un atom de hidrogen spre a-şi cîştiga configuraţia de gaz rar, deoarece îi lipseşte un singur electron pentru aceasta. Acest electron este adus de un singur atom de hidrogen. Se numeşte valenţă a unui element numărul de electroni

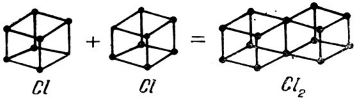


Fig. 118

pe care îi pune în comun pentru a cîştiga configuraţia gazului rar. Clorul este monovalent, oxigenul este divalent şi azotul este trivalent, deoarece pun în comun unul, doi sau trei electroni spre a ajunge la configuraţia gazului rar.

Un dublet participant la o legătură se poate reprezenta printr-o liniuță între elementele respective. Un dublet neparticipant la o legătură dintr-o moleculă poate fi reprezentat printr-o bară. Amoniacul poate fi reprezentat astfel $H - \overline{N} - H$.

$$\begin{array}{c} H - \overline{N} - H \\ | \\ H \end{array}$$

Legăturile covalente normale (adică de tip $A \cdot + \cdot B \rightarrow A : B$) pot fi duble sau triple, după cum se pun în comun cîte patru, sau șase electroni. În acest sens, pentru dioxidul de carbon, pentru molecula de azot și pentru acetilenă se pot scrie formulele :

$$:\ddot{O}::\ddot{C}::\ddot{O}: \quad ; \quad :N:::N: \quad ; \quad H:C:::C:H$$

sau în forma prescurtată :

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \quad ; \quad :N\equiv N: \quad ; \quad H-C\equiv C-H$$

sau

$$\underline{\overline{O}}=C=\underline{\overline{O}} \quad ; \quad \overline{N}\equiv\overline{N}$$

Regula octetului nu este satisfăcută nici chiar la elementele din perioada a doua. Astfel octetul este incomplet la triclorura de bor BCl_3. Se pot forma combinații ale altor elemente care conțin zece electroni (de exemplu : PCl_5, PF_5, PBr_5), combinații care conțin 12 electroni (de exemplu SF_6), altele care conțin 14 electroni (IF_7) și chiar 16 electroni participînd la covalențe.

Numărul covalențelor este dat de numărul de orbitali disponibili sau de numărul de electroni impari care pot apare în stratul de valență.

În perioada a II-a sînt patru orbitali, deci se pot forma maximum patru covalențe. În diclorura de beriliu $BeCl_2$ și triclorura de bor BCl_3 sînt însă numai patru, respectiv șase electroni în stratul exterior, în ipoteza că legăturile sînt covalente.

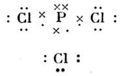
Elementele perioadei a III-a ar trebui să formeze nouă covalențe simple, fiindcă stratul de valență prezintă nouă orbitali. Nici un metal nu formează nouă covalențe simple. Numărul lor este limitat de considerații volumetrice sau de numărul electronilor impari pe diferiți orbitali incompleți. Astfel, există SF_6, SeF_6, TeF_6 și nu există decît SCl_4, $SeCl_4$, $TeCl_4$, din cauza volumului mai mare al clorului și din cauza apariției în acest caz a unei repulsii halogen-halogen.

Toate legăturile de mai sus sînt legături bielectronice, bicentrice. S-a dezvoltat în ultimul timp ideea legăturilor bielectronice policentrice. Astfel, în cazul ionului H_3^+, cei doi electroni aparțin la trei nuclee. Combinarea protonului cu molecula de hidrogen este un proces în care se degajă ≈ 70 kcal. În tetracarbonil-hidrura de cobalt $Co(CO)_4H$, hidrogenul nu este

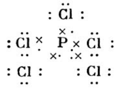
legat de un atom de oxigen oarecare, ci se găseşte între trei grupe CO pe un orbital policentric.

Un tip special de legătură covalentă este *legătura de un electron.* De exemplu, energia legăturii în ionul moleculei de hidrogen H_2^+ este 64 kcal, pe cînd a moleculei de hidrogen este 108 kcal/mol. Înseamnă că legătura de un electron are jumătate din stabilitatea unei legături simple covalente.

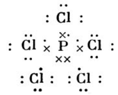
În triclorura de fosfor repartiţia electronilor de valenţă este următoarea :



Substanţa posedă un octet. Se cunoaşte însă şi pentaclorura de fosfor PCl_5. Pentru scrierea moleculei cu indicarea repartiţiei electronilor, se pot face două ipoteze : 1) Se poate folosi un orbital $3d$ pe care fosforul îl posedă, fără respectarea octetului :



În acest caz, în jurul fosforului se găsesc 10 electroni. 2) Se poate admite că cei doi electroni ai fosforului completează octetul atomilor de clor fără ca aceştia să participe la legătură cu electronii lor, adică prin legătură de un electron respectîndu-se octetul fosforului, cum se reprezintă în formula alăturată :



Pentru asemenea formulare pledează faptul că cei doi atomi de clor pot fi cedaţi uşor.

Cu ajutorul razelor X s-a demonstrat că pentaclorura de fosfor are structura de bipiramidă triunghiulară. Atomii de clor de pe axa trigonală se găsesc la o distanţă puţin mai mare decît cei din planul ecuatorial. Aceasta confirmă faptul că sînt legaţi de atomul de fosfor în alt mod.

În hidrurile borului nu există suficienți electroni pentru ca toți atomii să se lege prin dubleți. Diboranul B_2H_6 posedă 12 electroni și sînt necesari 14 electroni spre a se forma între toți atomii legături prin doi electroni. O ipoteză a fost aceea că unele legături pot fi de un electron. Formularea :

```
    H   H
    ··  ··
H · B : B · H
    ··  ··
    H   H
```

este în dezacord cu proprietățile magnetice ale substanței, care este diamagnetică.

Prin metoda difracției de electroni s-a stabilit că cei doi atomi de bor sînt legați prin două punți de hidrogen B—H—B. Atomii de bor și atomii de hidrogen din punte ocupă vîrfurile unui patrulater (fig. 119, *a*). Atomii de bor sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de hidrogen. Atomii de hidrogen din vîrfurile patrulaterului nu pot fi înlocuiți prin grupe metil, deci au funcție specială. În mecanica cuantică fiecare atom de bor se leagă de cei doi atomi de hidrogen din patrulater prin doi orbitali hibrizi sp^3 (v. p. 361) ca în fig. 119, *b*.

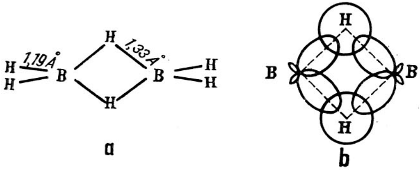


Fig. 119

Un alt tip de covalență este dat de legătura de trei electroni. Posibilitatea ei de formare a fost explicată de mecanica cuantică (L. P a u l i n g — 1931). Cel mai simplu compus în care apare legătura de trei electroni este molecula ionică de heliu He_2^+. E. M a j o r a n a (1931) a calculat pentru energia de legătură a acestui sistem 55 kcal/mol și pentru distanța de echilibru 1,090 Å. Aceste valori se apropie de datele spectroscopice pentru o stare excitată a heliului (E = 58 kcal/mol și r = 1,080 Å).

În oxidul de azot se admite existența unei legături de trei electroni notată astfel : : N$\overset{\cdot\;\cdot\;\cdot}{=}$O :, întrucît distanța interatomică observată 1,151 Å, este cuprinsă între distanța pentru dubla legătură 1,20 Å și pentru tripla legătură 1,062 Å (în : N$\equiv$O :$^+$).

Cea mai plauzibilă formulare a moleculei de oxigen ar fi : $\ddot{O} = \ddot{O}$: Aceasta prevede o substanță diamagnetică. Substanța este paramagne-

tică avînd un moment magnetic corespunzător la doi electroni neîmperecheaţi. O formulare cu două legături de trei electroni $:O \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{-\!\!-}}\!\!\;\vdots\;\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{-\!\!-}} O:$ indică doi electroni neîmperechiaţi. Aceasta reprezintă o stare de triplet $^3\Sigma$, stare dedusă şi din spectrul moleculei respective. În teoria orbitalilor moleculari, structura şi proprietăţile moleculei de oxigen se înţeleg fără a fi necesară noţiunea de legătură de trei electroni.

Se cunosc superoxizii metalelor alcaline M_2O_4 în care s-a presupus existenţa ionului O_4^{2-} sau $:\ddot{O} - \ddot{O}: \quad \ddot{O} - \ddot{O}:$ care trebuie să fie diamagnetic. În cadrul legăturii de trei electroni, aceşti oxizi se consideră că pot conţine ionul O_2^- sau $[:\underset{\cdot\cdot}{O} \,\dot{\cdot}\!\cdot\!\dot{\cdot}\, \underset{\cdot\cdot}{O}:]$ cu un electron impar. E. W. Neuman (1934) a determinat momentul magnetic al superoxidului de potasiu şi a găsit valoarea $\mu = 2{,}04\ \mu_B$. În anul 1936, W. Kassatocikin şi W. Kotov au verificat, cu ajutorul razelor X, structura KO_2 arătînd că în reţea există ioni O_2^- şi nu O_4^{2-}. Distanţa interatomică în O_2^- este 1,28 Å în acord cu cea prevăzută pentru o legătură simplă covalentă plus una de trei electroni.

Legătura coordinativă. Formarea unei legături covalente este posibilă şi cînd un singur atom care posedă doi electroni neparticipanţi îi pune în comun cu un alt atom:

$$A: + B \rightarrow A:B$$

Elementele care posedă dubleţi neparticipanţi pot funcţiona ca donori, iar cele cărora le lipsesc dubleţi pot funcţiona ca acceptori de electroni. Amoniacul care posedă un dublet neparticipant îl poate pune în comun cu un proton căruia îi lipseşte un dublet de electroni şi se formează în acest fel ionul amoniu. Sarcina protonului o poartă acum întregul agregat:

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:N: \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}\right]^+$$

Din cauza caracterului parţial ionic al legăturilor N—H, o parte din sarcina pozitivă poate fi transferată pe atomii de hidrogen. Covalenţa nouă nu se deosebeşte de celelalte trei. Amoniacul pune în comun dubletul său cu borul din triflorura de bor:

$$H_3N: + BF_3 = H_3N:BF_3$$

Această legătură posedă o anumită polaritate.

Lucrurile se petrec ca şi cînd azotul a pierdut un electron, încărcîndu-se cu o sarcină pozitivă, iar borul a acceptat un electron încărcîndu-se cu o sarcină negativă. Acest lucru se notează astfel :

$$\overset{+\delta}{H_3N} - \overset{-\delta}{BF_3} \quad \text{sau} \quad H_3N \rightarrow BF_3$$

Prima reprezentare sugerează existenţa unei legături covalente prin doi electroni şi în plus o legătură ionică. Sarcinile pe cei doi atomi nu sînt însă unităţi de sarcină, ci sînt nişte fracţiuni de sarcini numite sarcini „formale" (I. Langmuir — 1921). Dubletul de legătură este mai mult sau mai puţin atras de acceptor, repartiţia densităţilor electronice este de aşa natură încît legătura prezintă o oarecare polaritate de aceea această legătură a fost numită legătură dublă semipolară (T. N. Lowry — 1923), dipolară (C. K. Jngold), sau coordinativă (N. V. Sidgwick — 1927).

Legătura coordinativă apare în combinaţiile complexe. Se înţelege prin combinaţie complexă sau de ordinul II, o combinaţie care se formează din compuşi de ordinul I, deci din compuşi saturaţi din punctul de vedere al teoriei clasice a valenţei. Astfel se cunoaşte compusul $Co(CN)_2$ care adiţionează KCN dînd $K_4\,[Co(CN)_6]$:

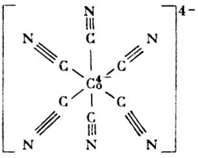
$$Co(CN)_2 + 4\,CN^- = [Co(CN)_6]^{4-}$$

Se admite că grupele CN(:C≡N⁻ :) se leagă de ionul central Co^{3+} prin dubletul neparticipant al carbonului. Luîndu-se în considerare numai repartiţia electronilor din substraturile afectate de formarea legăturilor :

$[Co(CN)_6]^{4-}$

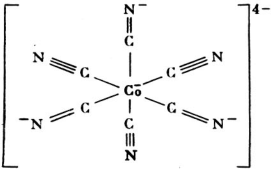
3d					4s	4p		
↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	x x	x x	x x	x x	x x	x x

se afirmă, în mod formal, că electronii ligandului (CN^-) notaţi cu semnul x ocupă orbitalii liberi ai metalului formînd şase legături coordinative. Admiţînd această distribuţie a electronilor pentru hexacianocobaltatul (II) de potasiu se poate scrie formula de structură în modul următor :



Trebuie să se remarce că metalul are în această formulare patru sarcini negative, care sînt şi sarcinile ionului complex, ceea ce este în contradicţie

cu proprietățile metalelor care sînt donori tipici de electroni și nu acceptori. Admițînd faptul că metalul poate utiliza în formarea de legături și cei trei dubleți $3d$ ai săi, se poate formula hexacianocobaltatul (II) de potasiu:

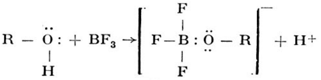


În această reprezentare s-au deplasat parțial sarcinile negative de pe ionul central pe liganzi. Legăturile formate prin cei trei dubleți $3d$ ai metalului, legături în care metalul este donor, se numesc *dative*.

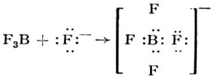
Legătura coordinativă este de mai multe tipuri:

a) O moleculă cu dublet neparticipant, adiționează un atom sau o moleculă cu octet incomplet:

$$R_3N: + \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \rightarrow R_3N:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

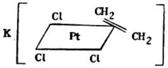


b) O moleculă cu sau fără octet complet, adiționează un ion cu octet complet:



$$SiF_4 + 2F^- \rightarrow [SiF_6]^{2-}$$

Cei doi electroni care realizează legătura coordonativă pot fi electroni π, ai unei molecule. Astfel, sarea lui H. Zeise, $K[PtC_2H_4Cl_3]$ posedă o legătură cu etilena prin electronii π ai acesteia (G. B. B o k i i și G. A. K u k i n a):



În prezent există suficiente date care arată că electronii liganzilor nu se plasează în orbitalii puri ai ionului central, ci că orbitalii de legătură sînt orbitali moleculari.

Teoria mecanic-cuantică a covalenței. W. Heitler și F. London (1927) au aplicat mecanica cuantică la studiul moleculei de hidrogen. Calculul explică posibilitatea principială de formare a unei molecule din doi atomi de același fel.

Avînd în vedere concepția lui L. de Broglie asupra posibilității ca electronii să se comporte ca unde, și experiențele de difracție a electronilor realizate de C. Davisson și L. H. Germer (1927), înseamnă că în descrierea sistemului format din doi protoni și doi electroni trebuie să se aplice ecuația lui Schrödinger (1926). Rezolvarea acesteia constă în găsirea funcțiilor ψ care satisfac această ecuație. Cunoașterea acestor funcții este echivalentă cu cunoașterea tuturor mărimilor mecanice (observabile) care definesc starea sistemului. Ecuația lui Schrödinger poate fi scrisă în formă operațională. În acest mod se obține o legătură între operatori și mărimile mecanice care caracterizează starea sistemului.

Molecula de hidrogen. Metoda legăturii de valență. Prima tratare teoretică a legăturii covalente a fost făcută de W. Heitler și F. London (1927). Admițînd notațiile din fig. 120, hamiltonianul sistemului de două nuclee (A și B) și doi electroni (1 și 2) se poate scrie:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}[\Delta(1) + \Delta(2)] - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{A_2}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} - \frac{e^2}{r_{B_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (30)$$

Admițînd că moleculele se formează prin interacțiunea slabă a celor doi atomi (este deci vorba de o problemă de perturbație) se poate rezolva problema a două nuclee și a doi electroni în două stadii, scriind pentru hamiltonian expresia:

$$H = 2H_0 + H_1 \quad (31)$$

unde termenul întîi H_0 reprezintă hamiltonianul unui atom de hidrogen care nu interacționează cu alți atomi (sistem neperturbat) și termenul al doilea H_1 care se referă la interacțiunea celor două nuclee cu electronii, interacțiunea între nuclee și între electroni, este dat de expresia:

$$H_1 = -\frac{e^2}{r_{A_2}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (32)$$

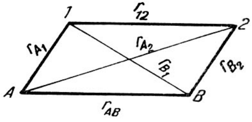


Fig. 120

Notînd cu $\varphi_A^{(1)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului 1 situat pe atomul A și cu $\varphi_B^{(2)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului 2

situat pe nucleul B, sistemul neperturbat poate fi descris de una din funcțiile orbitale următoare :

$$\psi_+ = C_+ \,[\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} + \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}] \tag{33}$$

$$\psi_- = C_- \,[\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} - \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}] \tag{34}$$

Funcția $\varphi_A^{(2)}$ este o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului A ocupată de electronul (2) și funcția $\varphi_B^{(1)}$ este o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului B ocupată de electronul (1).

Se lucrează cu produse de funcții $\varphi_A^{(1)}\ \varphi_B^{(2)}$ fiindcă se demonstrează în mecanica cuantică faptul că dacă o funcție $\varphi_A^{(1)}$ și una $\varphi_B^{(2)}$ sînt soluții separate ale ecuației lui Schrödinger, atunci și produsul lor $(\varphi_A^{(1)}\ \varphi_B^{(2)})$ este o soluție a aceleiași ecuații. Din cauza faptului că electronii nu se pot distinge între ei, (electronii sînt identici) trebuie să se considere și produsul $\varphi_A^{(2)}\ \varphi_B^{(1)}$. Semnul + sau — definește funcții simetrice sau antisimetrice. O funcție totală se construiește înmulțind pe ψ cu funcțiile de spin. Notînd cu α o funcție de spin cu $s = \frac{1}{2}$ și cu β cînd $s = -\frac{1}{2}$, există trei funcții de spin simetrice $[\alpha(1)\ \alpha(2)]$; $[\beta(1)\ \beta(2)]$; $[\alpha(1)\ \beta(2) + \alpha(2)\ \beta(1)]$; și una antisimetrică $[\alpha(1)\ \beta(2) - \alpha(2)\ \beta(1)]$.

Pentru că funcțiile folosite în chimia cuantică pentru descrierea stării electronilor sînt antisimetrice (pentru ca rezultatele să fie conforme cu experiența), cele trei funcții de spin simetrice înmulțesc pe ψ_- antisimetric și funcția de spin antisimetrică înmulțește pe ψ_+ simetric. Coeficienții $C^{\pm}$ din relațiile (33) și (34) se determină din condiția de normare :

$$C_{\pm} = 1/\sqrt{2}\ \sqrt{1 \mp S^2} \tag{35}$$

unde :

$$S = \int \varphi_A^{*(1)}\ \varphi_B^{(1)}\ dv_1 = \int \varphi_A^{*(2)}\ \varphi_B^{(2)}\, dv_2 \tag{36}$$

care exprimă faptul că funcțiile φ nu sînt ortogonale pentru o distanță internucleară finită. Aplicînd metoda perturbațiilor, în ale cărei amănunte nu se va intra (v. D. I. B l o h i n ț e v, Bazele mecanicii cuantice — 1954), se obține pentru energia sistemului :

$$E_{\mp} = 2E_0 + E_1^{\mp} \tag{37}$$

unde :

$$E_1^{\mp} = \iint \Psi_{\mp}^{*} H_1\, \Psi_{\mp}^{*}\, dv_1\, dv_2 \tag{38}$$

Dacă se calculează termenul perturbator al energiei cu formula de mai sus, se obține expresia :

$$E_1^{\pm} = C_{\pm}^2\ (K \pm J) \tag{39}$$

unde :

$$K = \iint \varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} H_1 \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} dv_1 dv_2 = \frac{e^2}{r} - 2e^2 \int \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_A^{(1)}}{r_{B_1}} dv_1 + $$

$$+ e^2 \iint \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}}{r_{12}} dv_1 dv_2 \qquad (40)$$

$$J = \iint \varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} H_1 \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)} dv_1 dv_2 = \frac{e^2 S^2}{r_{AB}} -$$

$$- 2 Se^2 \int \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_A^{(1)}}{r_{B_1}} dv_1 + e^2 \iint \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}}{r_{12}} dv_1 dv_2 \qquad (41)$$

Primul termen din expresia lui K (integrala coulombiană) reprezintă repulsia coulombiană a nucleelor; al doilea reprezintă dublul atracției coulombiene de către nucleul B a electronului 1 situat pe nucleul A, iar ultimul termen reprezintă repulsia coulombiană între cele două nuclee. Integrala J (energia de schimb) nu are un corespondent în mecanica clasică şi rezultă din posibilitatea de schimb a electronilor care nu se pot distinge şi prin urmare pot să-şi schimbe coordonatele fără a schimba funcția de undă a sistemului.

Dacă s-ar fi lucrat cu funcția de undă $\Psi = \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}$, în expresia energiei E_1 n-ar fi apărut decît K, adică interacțiuni coulombiene. În acest caz s-ar fi neglijat facultatea de schimb a electronului. Termenul J (energia de schimb) are o valoare mare în raport cu K, ambele negative, şi deci antrenează formarea unei legături stabile.

În fig. 121 se reprezintă grafic valoarea energiei în funcție de distanță. Energia este deci :

$$E_{\pm} = 2E_0 + E_1^{\mp} = 2E_0 + \frac{K \pm J}{1 \pm S^2} \qquad (42)$$

Valoarea energiei E_+ calculată cu funcția Ψ_+ prezintă un minim. Întrucît există o singură funcție Ψ_+, starea respectivă este un singlet ($^1\Sigma_g^+$) şi electronii sînt dispuşi antiparalel. Indicele g arată că este vorba de o stare descrisă de o funcție simetrică (g = gerade). Semnul plus indică faptul că funcția nu se schimbă după o operație de reflexie într-un plan vertical. Minimul are valoarea $1,64\ a_0 = 0,86$ Å şi energia corespunzătoare minimului este 3,2 eV. Valorile experimentale sînt $1,40\ a_0 = 0,741$ Å şi $E = 4,747$ eV. Acest calcul este primul care prevede posibilitatea principială de formare a unei legături homeopolare. Un minim al energiei în

funcție de distanță reprezintă un sistem stabil. Curba pentru energia E_- calculată cu funcția Ψ_- corespunde la o repulsie între atomi. Există trei astfel de funcții, deci E_- este un triplet $(^3\Sigma_u^+)$. Indicele u arată că este vorba de o stare descrisă de o funcție antisimetrică (u = ungerade). Starea fundamentală a moleculei este un singlet, iar tripletul este o stare excitată. Curba calculată, neglijînd schimbul electronilor (E') nu poate explica formarea unui sistem stabil, întrucît minimul ei este aproape inexis-

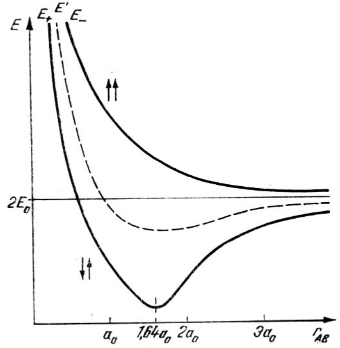


Fig. 121

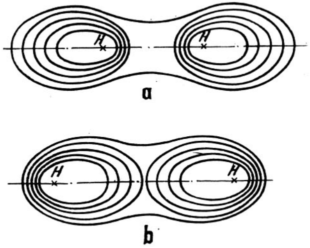


Fig. 122

tent. Calculîndu-se liniile de izodensitate ale distribuției densității electronice date de $|\Psi_+|^2$ și $|\Psi_-|^2$ se observă că în starea de triplet norii de electroni sînt separați, deci atomii se resping (fig. 122, *a*), iar în starea de singlet norii de electroni se contopesc, deci atomii se atrag (fig. 122, *b*).

Prin urmare, teoria prevede în starea fundamentală descrisă de funcția Ψ_+ o puternică concentrare a sarcinii electronilor între nuclee. Aceasta asigură reținerea nucleelor pozitive și formarea unui sistem stabil.

Este necesar să se observe că funcția Ψ_+ conține o funcție de spin care reflectă o orientare antiparalelă a spinilor electronilor. Legătura covalentă constă deci dintr-o interacțiune a celor doi electroni care își orientează spinii antiparalel; rezultă o atracție între aceștia cu formarea unui sistem stabil. Un asemenea sistem are un caracter dinamic, nu electrostatic, ca în legătura ionică.

Forma funcției cu care se calculează energia E_+ este $\varphi_A^{(1)}\ \varphi_B^{(2)} +$ $+\ \varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}$. Aceasta se poate corela cu structura moleculei. Se obișnuiește a se atașa acestor produse o schemă. Astfel primul produs $\varphi_A^{(1)}\ \varphi_B^{(2)}$ corespunde schemei *I*, iar produsul $\varphi_A^{(2)}\ \varphi_B^{(1)}$ corespunde schemei *II*

(fig. 123). Schema *I* se referă la o structură în care electronul *1* se găsește pe nucleul A și electronul *2* pe nucleul B etc.

Coexistența schemelor se bazează pe imposibilitatea de a distinge electronii, fenomen care este și sursa energiei de schimb. Aceasta prezintă un sens mai mult matematic decît fizic. Dacă nu se folosesc funcții monoelectronice ca mai sus, energia nu se separă în energie electrostatică și de schimb.

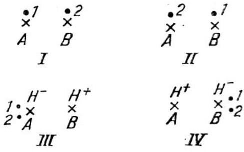


Fig. 123

Rezultatele de mai sus se îmbunătățesc ținînd seama de sarcinile efective pe nuclee, de polarizarea norului de electroni al unui atom de către celălalt nucleu. Ținînd seamă de schemele III și IV (fig. 123) care reflectă un caracter ionic, funcția de undă se scrie:

$$\psi = [\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)} + \varphi_B^{(1)}\varphi_A^{(2)}] + C[\varphi_A^{(1)}\varphi_A^{(2)} + \varphi_B^{(1)}\varphi_B^{(2)}] \qquad (43)$$

Produsele din ultima paranteză reprezintă schemele III și IV, iar C definește contribuția formelor ionice în raport cu cele covalente din prima paranteză. S. Weinbaum (1933), lucrînd cu funcția de mai sus, a calculat $C = 0{,}175$, ceea ce corespunde la 4% pentru cele două forme ionice. Energia calculată în acest caz este 4,10 eV și $r = 1{,}45$ Å, care sînt în mai bun acord cu datele experimentale. Cu alte funcții mai adecvate s-a calculat $E = 4{,}747$ eV și $r = 0{,}741$ Å, care coincid cu datele experimentale.

Cele de mai sus arată că nu se poate reprezenta intuitiv o moleculă printr-o singură schemă din cauza imposibilității de a distinge electronii săi. Se preferă astăzi în locul stărilor limită (care în cazul de mai sus erau cele patru structuri ale moleculei de hidrogen), așa-numitele diagrame moleculare care prezintă avantajul că descriu compușii cu o singură schemă. Pentru acidul fluorhidric, diagrama moleculară următoare

$$\frac{\mathrm{H}\,1{,}10}{\mathrm{I}}\,\mathrm{F}^{0{,}95}\quad \frac{\mathrm{H}\,0{,}55}{\mathrm{II}}\,\mathrm{F}^{1{,}45}\quad \frac{\mathrm{H}\,+0{,}45}{\mathrm{III}}\,\mathrm{F}^{-0{,}45}$$

precizează concentrarea dubletului în jurul nucleului de fluor și pe legătură (I), consideră repartiția globală a dubletului în jurul nucleelor (II) și reprezintă aceeași repartiție insistînd asupra excesului sau lipsei de sarcină în raport cu atomii izolați (III). Cifrele reprezintă fracțiuni din sarcina celor doi electroni de legătură.

Metoda orbitalilor moleculari. Metoda orbitalilor moleculari (MO) a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), G. W. Wheland (1934), C. A. Coulson (1939), H. C. Longuet-Higgins (1947), R. S. Mulliken (1949). Ecuația de undă:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \qquad (44)$$

este satisfăcută de o funcție moleculară care se poate construi ca o combinație liniară a orbitalilor atomici (J. E. Lennard-Jones). Din această cauză, varianta acestei metode se mai numește LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Pentru a ilustra modul de calcul se consideră ionul moleculei de hidrogen H_2^+. Se admite că starea electronului poate fi descrisă de un singur orbital molecular reprezentat de funcția ψ_{mol}. Conform celor de mai sus:

$$\psi_{mol} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 \tag{45}$$

unde φ_1 și φ_2 sînt funcții orbitale atomice, iar C_1 și C_2 coeficienți numerici. Cu această funcție proprie se caută proprietățile sistemului compus din cele două nuclee și un electron.

În primul rînd interesează energia sistemului. Este satisfăcută ecuația lui Schrödinger în care se notează $\psi_{mol} = \psi$. Înmulțind la stînga cu ψ și integrînd pe întreg domeniul de variație al variabilelor se obține:

$$\int \psi H \psi \, dv = E \int \psi^2 \, dv \tag{46}$$

deci:

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, dv}{\int \psi^2 \, dv} \tag{47}$$

Înlocuind în relația (47) pe ψ cu expresia sa de mai sus rezultă:

$$E = \frac{\int (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) H (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) dv}{\int (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2)^2 \, dv} =$$

$$= \frac{\int (C_1\varphi_1 H C_1\varphi_1 + C_1\varphi_1 H C_2\varphi_2 + C_2\varphi_2 H C_2\varphi_2 + C_2\varphi_2 H C_1\varphi_1) dv}{\int (C_1^2\varphi_1^2 + 2C_1C_2\,\varphi_1\varphi_2 + C_2^2\varphi_2^2) \, dv} \tag{48}$$

Întrucît din punct de vedere fizic $\int \varphi_1 H \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 \, dv$ și făcînd substituțiile: $H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 \, dv$; $H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 H \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 \, dv$;

$H_{22} = \int \varphi_2 H \varphi_2 \, dv$; $S_{11} = \int \varphi_1^2 dv$; $S_{12} = \int \varphi_1\varphi_2 \, dv$ și $S_{22} = \int \varphi_2^2 \, dv$ se obține :

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22}} \tag{49}$$

Interesînd valoarea minimă a energiei, se aplică metoda variațională (v. Quantum Chemistry, R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser — 1959 p. 315). Se constată că energia obținută prin calcul este mai mare decît cea a stării fundamentale. De aceea se calculează o valoare minimă a energiei. Minimul energiei se găsește făcînd ca aceasta să varieze în raport cu anumiți parametri. Deci :

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})\,(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22})\,(2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} = 0$$

de unde :

$$(2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}) = \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22})\,(2C_1S_{11} + 2\,C_2S_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2 S_{22})} \tag{50}$$

și $C_1H_{11} + C_2H_{12} = E(C_1S_{11} + C_2S_{12})$ sau :

$$C_1\,(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \tag{51}$$

În același mod din $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ rezultă :

$$C_1\,(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \tag{52}$$

Valorile permise ale energiei E sînt date de determinantul secular ce decurge din ecuațiile (51) și (52)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{53}$$

În cazul unei funcții moleculare, combinație liniară de mai mulți orbitali atomici, determinantul secular (53) posedă un număr de linii și coloane egal cu al termenilor din combinația liniară. Integrala S_{ij} se numește integrală de suprapunere.

Dacă funcțiile orbitale atomice sînt normate și ortogonale sînt îndeplinite condițiile :

$$S_{ii} = \int \varphi_i\,\varphi_i\,dv = 1 \tag{54}$$

şi

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, dv = 0 \tag{55}$$

În acest caz, funcţiile atomice $\varphi_i \varphi_j$ se numesc *ortonormate*. Integrala S_{ij} este o măsură a neortogonalităţii şi se mai numeşte *integrală de neortogonalitate*. În aproximaţia de zero a metodei LCAO se consideră $S_{ij} = 0$.

Integrala :

$$H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i \, dv = \alpha_i \tag{56}$$

se numeşte *integrală coulombiană*. Aceasta reprezintă energia coulombiană a unui electron cu funcţia de undă φ_i în cîmpul nucleului i şi are o valoare negativă. Integrala :

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j \, dv = \beta_{ij} \tag{57}$$

este *integrala de rezonanţă* şi reprezintă energia unui electron în cîmpurile atomilor i şi j care posedă funcţiile de undă φ_i şi φ_j. Această integrală β_{ij} este funcţie de numărul atomic, de tipul orbitalului şi de gradul de suprapunere.

Pentru cazul ionului moleculei de hidrogen H_2^+, notînd $H_{11} = \alpha_1$, $H_{22} = \alpha_2$, $H_{12} = \beta$, $S_{12} = 0$, $S_{11} = S_{22} = 1$, notaţii care decurg din cele de mai sus, rezultă :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{58}$$

Deoarece $\alpha_1 = \alpha_2$, nucleele fiind identice, se obţine :

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 = 0 \text{ de unde}$$

$$E = \frac{2\alpha \pm \sqrt{4\alpha^2 - 4(\alpha^2 - \beta^2)}}{2} = \alpha \pm \beta \tag{59}$$

Deci ionul moleculei de hidrogen posedă două nivele notate σ şi σ^* (fig. 124) care pot fi ocupate de electroni (în acest caz unul singur) conform principiului lui Hund. Cunoscînd pe E se pot calcula coeficienţii proprii. Se ţine seama de relaţiile :

$$C_1 \, (\alpha - E) + C_2 \beta = 0 \tag{60}$$

și

$$C_1\beta + C_2(\alpha - E) = 0 \tag{61}$$

Din relația (60) rezultă:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{-\beta}{\alpha - E}$$

și cu

$$E = \alpha + \beta$$

se obține:

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{-\beta} = 1$$

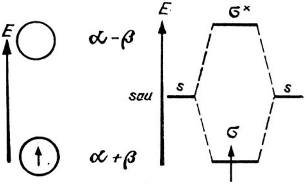


Fig. 124

Pentru $E = \alpha - \beta$ rezultă:

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{\beta} = -1.$$

Pentru nivelul energetic $E = \alpha + \beta$ se obține funcția orbitală moleculară $\Psi_I = \varphi_1 + \varphi_2$, iar pentru nivelul energetic $E = \alpha - \beta$, funcția orbitală moleculară $\Psi_{II} = \varphi_1 - \varphi_2$. Acestea trebuie normate. Dacă φ_1 și φ_2 sînt individual normate și reciproc ortogonale, pentru Ψ_I se obține:

$$\int \Psi_I^2 dv = \int (\varphi_1 + \varphi_2)^2 dv = \int \varphi_1^2 dv + \int \varphi_2^2 dv + 2\int \varphi_1 \varphi_2 dv = 1+1+0=2 \tag{62}$$

Deci factorul de normare este $\frac{1}{\sqrt{2}}$ și

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \tag{63}$$

Analog se obține pentru Ψ_{II} expresia:

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \tag{64}$$

În funcția orbitală moleculară dată de relația (63), funcțiile orbitale atomice φ_1 și φ_2 centrate pe nucleul *1* și *2* sînt ambele pozitive și secțiunile lor se încrucișează, ca în fig. 125, *a*, unde cele două nuclee de hidrogen sînt notate cu *1* și *2*. Pătratul funcției $(\varphi_1 + \varphi_2)^2$ care reprezintă probabilitatea de distribuție electronică, se poate reprezenta schematic ca în fig. 125, *b* sau *c*. Pentru funcția orbitală moleculară Ψ_{II}, dat fiind semnul

lui φ_1 și φ_2, schemele se pot reprezenta ca în fig. 125, *a'*, *b'*, *c'*. Distribuția densității electronice din fig. 125, *a,b,c* arată că există o mare probabilitate ca aceasta să fie concentrată între nuclee, ceea ce duce la reținerea lor (v. fig. 122 din cadrul metodei legăturii de valență). Calcule exacte

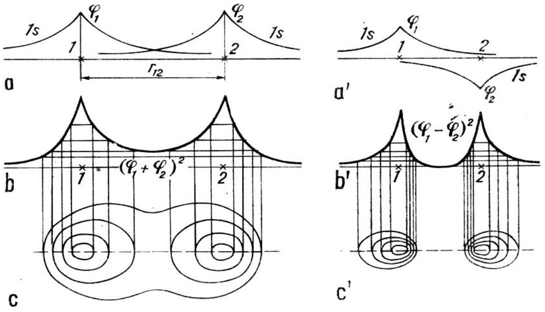


Fig. 125

arată că integrala β are o valoare negativă și deci $\alpha + \beta$ este un nivel stabil. Deci funcția orbitală moleculară Ψ_{I} este un orbital liant (de legătură) notat în diagrama din fig. 126 cu σ. Aceleași considerații arată că funcția orbitală moleculară Ψ_{II} este un orbital antiliant (de antilegătură) notat în figură cu σ^*.

În orbitalul liant au loc doi electroni care leagă cele două nuclee ale atomilor de hidrogen în molecula de hidrogen (fig. 126). Configurația electronică a moleculei de hidrogen este $(1\ \sigma)^2$. Molecula de hidrogen este stabilă deoarece cei doi electroni ocupă un orbital liant a cărui energie este mai mică decît a orbitalilor atomici. Deci sistemul de doi electroni și doi protoni care interacționează între ei (sistemul perturbat, molecula de hidrogen) este mai stabil, întrucît posedă o energie mai mică decît sistemul de doi atomi de hidrogen care nu interacționează între ei (sistem neperturbat). Neglijînd repulsia interelectronică între cei doi electroni se scrie pentru energia electronică de legătură a moleculei de hidrogen:

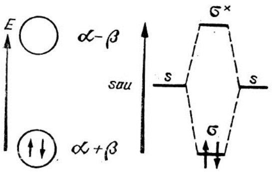


Fig. 126

$$E = 2\alpha + 2\beta \tag{65}$$

Starea reprezentată de funcţia orbitală moleculară Ψ_I este şi în acest caz un singlet, iar cea reprezentată de funcţia orbitală moleculară Ψ_{II} este un triplet. Cu un electron în orbitalul antiliant, se obţine configuraţia electronică $(1\sigma)^2$ $(1\sigma^*)$ a ionului moleculei de heliu He_2^+. Pentru molecula de heliu ar corespunde configuraţia $(1\sigma)^2$ $(1\sigma^*)^2$. Molecula respectivă nu este stabilă, fiindcă numărul electronilor în orbitalul liant este egal cu cel al electronilor în orbitalul antiliant.

Întrucît energia nivelelor liante şi antiliante este simetrică faţă de energia nivelelor din atomii liberi şi întrucît numărul electronilor în nivele liante şi antiliante este acelaşi, înseamnă că sistemul de doi atomi de heliu nu se stabilizează prin interacţiune.

Pentru a exemplifica folosirea metodei LCAO — HMO (Hückel-molecular orbitals) se calculează dacă ionul $(H - H - H)^+$ liniar este mai stabil decît acelaşi ion triunghiular. Pentru ionul H_3^+ liniar se obţine determinantul secundar alăturat :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{66}$$

Din expresia acestuia se observă că funcţiile orbitale atomice sînt considerate normate şi ortogonale şi că se consideră zero integrala de rezonanţă între nuclee nelegate direct, ipoteze ce apar plauzibile şi simplifică expresia ecuaţiei seculare, unde s-a notat :

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha\,;\; H_{12} = H_{23} = \beta \text{ şi } H_{13} = H_{31} = 0$$

Determinantul (66) se poate scrie în următoarea formă simplificată, dacă se împart toţi termenii cu β şi se notează $\frac{\alpha - E}{\beta} x$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{67}$$

prin a cărui dezvoltare se obţine :

$$x^3 - 2x = 0,$$

cu soluţiile $x = 0$ şi $x = \pm \sqrt{2}$.

Deci revenind la determinantul (66) rezultă :

$$E = \begin{cases} \alpha + \beta\sqrt{2} \\ \alpha \\ \alpha - \beta\sqrt{2} \end{cases}$$

Cu aceste rezultate se poate întocmi următoarea diagramă a nivelelor energetice pentru acest ion liniar (fig. 127). În aceeaşi figură se observă diagramele nivelelor energetice ale moleculelor liniare H_3 şi ale ionului liniar H_3^-. În acest caz, orbitalul care corespunde energiei $E = \alpha$ se numeşte orbital molecular de nelegătură NBMO (nonbonding molecular orbital).

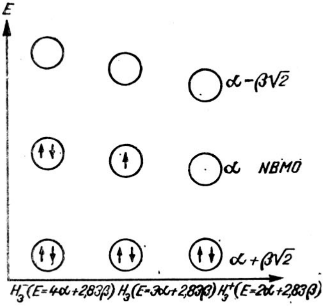


Fig. 127

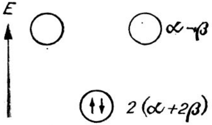


Fig. 128

Pentru ionul H_3^+ triunghiular se scrie determinantul secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{69}$$

unde $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$ şi $H_{12} = H_{13} = H_{23} = \beta$.

Acest determinant se poate scrie mai simplu (v. p. 353):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{70}$$

Dezvoltarea acestuia: $x^3 - 3x + 2 = 0$, dă soluţiile: $x = 1{,}1 - 2$. Deci:

$$E = \begin{cases} \alpha + 2\beta \\ \alpha - \beta \\ \alpha - \beta \end{cases} \cdot \tag{71}$$

Diagrama din fig. 128 a nivelelor energetice arată că energia electronică a ionului H_3^+ triunghiular este $E = 2\alpha + 4\beta$. Pentru molecula H_3, aceeaşi energie este $E = 3\alpha + 3\beta$, iar pentru H_3^- triunghiular

$E = 4\alpha + 2\beta$ $[(E = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta)]$. Aceste calcule simple arată că ionul H_3^+ triunghiular este mai stabil decît ionul H_3^+ liniar și invers pentru H_3^-. Cele două diagrame prevăd aproape aceeași stabilitate pentru cele două molecule H_3.

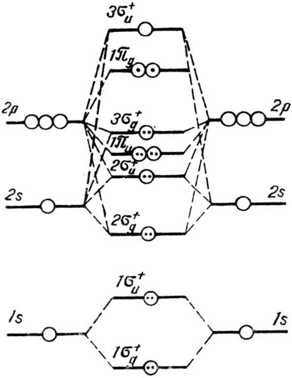


Fig. 129

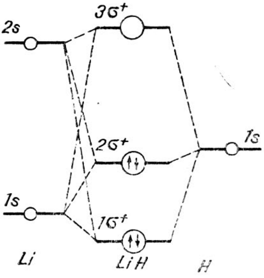


Fig. 130

Considerațiile de mai sus se extind la alte molecule ținînd seama de elementele de simetrie ale moleculelor și de faptul că în mod obișnuit se folosesc orbitali atomici hibrizi (v. p. 363). De exemplu, diagrama energetică a moleculei de oxigen O_2 este dată în fig. 129. Configurația electronică a moleculei este $(1\sigma_g)^2$ $(1\sigma_u)^2$ $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2$ $(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^2$. Se notează cu σ un orbital molecular care reflectă o simetrie de revoluție în jurul axei de legătură dintre atomi și cu π orbitalii moleculari dublu degenerați care se suprapun. Un orbital simetric se notează cu indicele g și unul antisimetric cu indicele u. Se observă din diagramă că orbitalul atomic $2s$ și $2p$ se amestecă puternic. Configurația electronică a moleculei indică doi electroni neîmperecheați în orbitalul $1\pi^*_g$ de antilegătură, molecula trebuie să fie paramagnetică. Din această configurație decurge că starea fundamentală a moleculei de oxigen este un triplet $(^3\Sigma_g^-)$. În moleculele diatomice heteronucleare, orbitalii atomici de aceeași simetrie care se combină spre a da orbitali moleculari se găsesc la înălțimi diferite în scara energiei. Energia orbitalilor moleculari nu mai are valori egale pozitive și negative față de cea a orbitalilor atomici. Diagrama orbitalilor moleculari ale moleculei LiH (fig. 130) este un astfel de exemplu.

Principiul dirijării valențelor. Ținînd seamă de transformarea funcțiilor proprii ale părții unghiulare în funcții proprii reale și formînd pătratul modulului funcțiilor proprii $R_{nl}(r)$ și $Y(\theta, \varphi)$ reale se pot trage concluzii importante.

Funcțiile $Y(\theta, \varphi)$ conțin un termen imaginar. Dacă se combină liniar funcțiile cu $+m$ și $-m$, se obțin funcții reale. Se ține seamă de formulele:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}\right) = \sqrt{2} \cos m\varphi \qquad (72)$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\left(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}\right) = \sqrt{2} \sin m\varphi \qquad (73)$$

În acest sens, funcțiile $Y_{11}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta\, e^{i\varphi}$ și $Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta\, e^{-i\varphi}$ (v. tabelul 38) se pot combina liniar astfel:

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left[f(\theta)e^{i\varphi} + f(\theta)e^{-i\varphi}\right] = \sqrt{2}\, f(\theta) \cos\varphi =$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{2}}\, \frac{x}{r} \simeq k\, x \qquad (74)$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\left[f(\theta)e^{i\varphi} - f(\theta)e^{-i\varphi}\right] = \sqrt{2}\, f(\theta) \sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \sin\varphi =$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}}\, \frac{y}{r} \simeq ky \qquad (75)$$

Se obține în acest mod coloana 6 din tabelul 38 care arată proprietățile direcționale ale diferiților orbitali.

Probabilitatea ca un electron să se găsească în stratul sferic dintre distanțele r și $r + dr$ este dată de produsul dintre densitatea de probabilitate $P(r)$ și elementul de volum dv al stratului:

$$P(r)\, dv = \left[\, R_{nl}(r) \,\right]^2 r^2\, dr \qquad (76)$$

Valoarea medie a acestei distanțe se obține înmulțind probabilitatea cu distanța r și integrînd pentru tot spațiul, ceea ce se scrie:

$$\bar{r} = \int \psi^* r\, \psi\, dv = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^3 r^2\, dr \qquad (77)$$

care pentru $n = 1$ şi $l = 0$, adică pentru starea fundamentală a electronului din atomul de hidrogen, devine :

$$\bar{r} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^3 dr = \frac{4}{a_0^3} \left[3 ! \left(\frac{a_0}{2} \right)^4 \right] = \frac{3}{2} a_0 \tag{78}$$

adică media distanţei electronului de la nucleu este $\frac{3}{2}$ din prima rază a lui Bohr. (Pentru funcţiile radiale $R_{nl}^{(r)}$ v. I. Cădariu, Chimie fizică 1--1967, p. 159). Cea mai probabilă valoare a razei atomului de hidrogen r este :

$$\frac{dP(r)}{dr} = -\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0} r^2 + 2r e^{-2r/a_0} = 0$$

$$r e^{-2r/a_0} \left(2 - \frac{2r}{a_0} \right) = 0 \tag{79}$$

$2 = \frac{2r}{a_0}$ şi $a_0 = r$, adică cea mai probabilă valoare a razei este tocmai prima rază *a* lui Bohr (v. p. 179).

Probabilitatea de a găsi o particulă pe o sferă, se află pornind de la faptul că raza sferei r care rămîne constantă, poate fi considerată egală cu unitatea. Probabilitatea căutată va fi :

$$P(r) ds = \Psi^* \Psi ds = \Psi^* \Psi \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \tag{80}$$

unde ds este elementul de arie al unei sfere cu raza 1. Folosind funcţiile Ψ din tabelul 38 coloana 3 în care s-a notat $\theta_{l,m}$ cu P_l^m $(\cos \theta)$ se poate scrie :

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Phi_m \Theta_{l,m} = \Phi_m e^{\pm im\varphi} \Theta_{l,m} = A_\varphi e^{\mp im\varphi} \Theta_{l,m}$$

Normînd funcţia Φ_m se obţine valoarea lui $A\varphi$:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_m \Phi_m d\varphi = |A_\varphi|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A_\varphi|^2 = 1$$

sau

$$|A_\varphi| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

deci

$$P(r) \, ds = \Psi^* \Psi \, ds = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{lm}|^2 \sin \Theta \, d\Theta \, d\varphi$$

Dispariţia factorului care depinde de φ arată că există aceeaşi probabilitate $\left(\text{egală cu } \frac{1}{2\pi}\right)$ de a găsi particula în acelaşi interval de longitudine $d\varphi$ la orice cerc de latitudine. Datorită acestui fapt se integrează ecuaţia (80) în raport cu φ între 0 şi 2π. Se obţine:

$$\frac{1}{2\pi}\left|\Theta_{l,m}\right|^2 2\pi \sin\theta\, d\theta \tag{81}$$

care reprezintă probabilitatea de a găsi particula în orice punct al sferei între cercurile cu latitudinea θ şi $\theta + d\theta$. Dat fiind faptul că suprafaţa zonei sferice cuprinsă între aceste cercuri este $2\pi \sin\theta\, d\theta$, probabilitatea căutată raportată la unitatea de suprafaţă este $\frac{1}{2\pi}\left|\Theta_{l,m}\right|^2$. Pentru a obţine pe $\left|\Theta_{l,m}\right|^2$, se înmulţesc produsele formate cu funcţia Ψ şi conjugata ei Ψ^* (coloana 3) cu 2π şi se obţine coloana 7 din tabelul 38, abstracţie făcînd de partea radială R_{nl}. Fig. 131 arată că probabilitatea de distribuţie a densităţii electronice a unor electroni *s* este o constantă, aşa cum se observă şi din tabelul 38 ($l = 0$, $m = 0$), adică este distribuită uniform pe o sferă de rază constantă în jurul originei. Diagrama polară (distribuţia pe o sferă) a densităţii de probabilitate electronică

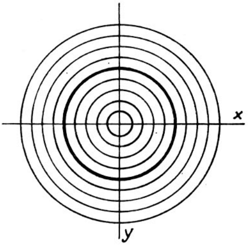


Fig. 131

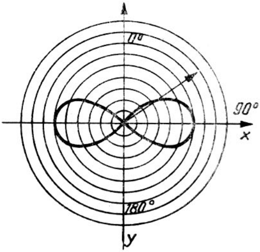


Fig. 132

pentru electronii *p* are aspectul de opt (de haltere). Fig. 132 se interpretează astfel: densitatea de probabilitate de a găsi particula (reprezentată de orbitalul p_x) pe sferă într-un punct oarecare al cercului depinde de unghiul θ dintre raza vectoare şi axa verticală. Se observă deci că pentru $\theta = 90°$, probabilitatea are valoarea maximă.

Dacă se adoptă pentru Y (θ, φ) forma reală din tabelul 38 coloana 6, nu cea imaginară, aceasta precizează şi mai mult lucrurile, arătînd că cei trei orbitali p_x, p_y, p_z prezintă o probabilitate maximă a densităţii electronice în jurul celor trei axe de coordonate carteziene. O secţiune prin suprafeţele cu aceeaşi densitate de electroni, aleasă astfel încît să cuprindă în interior majoritatea sarcinii, pentru diferite funcţii reale Y (θ, φ) este dată în fig. 54. Cu alte cuvinte există direcţii de maximă probabilitate de prezenţă a electronilor *p* în spaţiu şi aceste regiuni de maximă probabilitate formează între ele unghiuri de 90°. Acelaşi lucru se poate spune şi despre orbitalii *d*. Pe aceste consideraţii se bazează faptul că legătura covalentă în general este dirijată în spaţiu. Această parte teoretică stă la baza stereochimiei.

Legătura chimică poate fi reprezentată ca o suprapunere a norilor de electroni. Cu cît suprapunerea norilor de electroni este mai puternică, cu atît legătura este mai puternică (principiul suprapunerii maxime — — L. Pauling — 1931).

Legătura a doi atomi A şi B prin electroni *s* se poate reprezenta ca în fig. 133, unde partea haşurată, adică suprapunerea norilor de electroni depinde numai de *r* şi este independentă de unghiurile θ şi φ. Acest caz poate avea loc în molecula de hidrogen.

Pentru o legătură *s* — *p*, suprapunerea maximă a norilor de electroni se va face pe direcţia de densitate de electroni maximă a electronilor *p* (fig. 134).

Principiul dirijării valenţelor arată că cei doi orbitali de legătură ai oxigenului formează între ei un unghi de 90°. Deci, din principiul dirijării valenţelor decurge că apa trebuie să aibă o structură unghiulară cu $\alpha = 90°$ (fig. 135). Valoarea unghiului este 104,5° şi se explică prin repulsia atomilor de hidrogen, printr-un caracter parţial ionic al legăturii şi printr-o uşoară hibridizare (v. p. 363) a orbitalilor oxigenului ce tinde să lărgească unghiul.

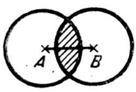


Fig. 133

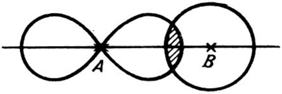


Fig. 134

Azotul conţine trei electroni *p* impari cu maximul densităţii electronice dirijat în direcţia celor trei axe carteziene. Este de aşteptat, deci, ca structura moleculei de amoniac să fie o piramidă (fig. 136). Unghiul real H — N — H este 107° şi se explică printr-o participare la hibridizare a electronilor *s* mai pronunţată.

Toate tipurile de legături descrise mai sus se numesc legături σ. Densitatea de electroni a acestor legături prezintă o simetrie de revoluţie

în jurul axei de legătură. Legătura σ permite o rotaţie în jurul axei de legătură a celor doi atomi.

Mai există şi o altă formă de suprapunere a norilor de electroni p cu formarea altui tip de legătură, legătura π. În cazul legăturii π, norii de electroni sînt aşezaţi paralel ca în fig. 137 şi perpendicular pe legătura σ.

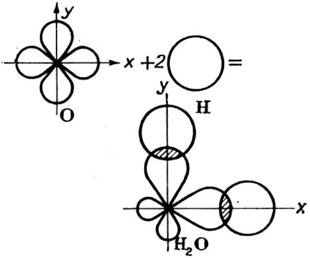


Fig. 135

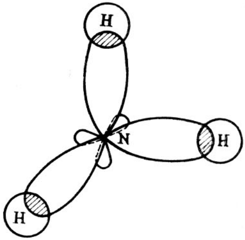


Fig. 136

Atomul de azot avînd trei electroni p impari a căror densitate de electroni face unghiuri de 90°, molecula de azot va putea fi reprezentată ca în fig. 138. Orbitalii p_y formează o legătură σ, pe direcţia legăturii, pe cînd orbitalii p_x interacţionează între ei în planul xy, iar orbitalii p_z interacţionează între ei în planul yz formînd două legături Π. Cele două legături Π fac unghiuri de 90° (fig. 139).

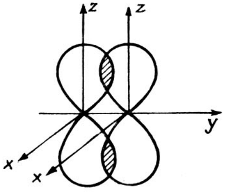


Fig. 137

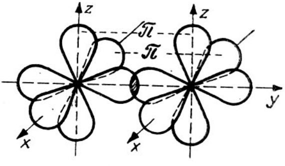


Fig. 138

Interacţiunile dintre norii de electroni care formează legăturile π sînt mult mai slabe decît între cei care formează o legătură σ; de aceea, legăturile π sînt mai slabe. Principiul dirijării valenţelor este susţinut de multe exemple (tabelul 63).

Se știe că borul posedă trei electroni în stratul de valență. Dintre aceștia doi formează un dublet, iar un electron este neîmperecheat. În starea de valență curentă, el formează trei legături, ceea ce arată că în anumite condiții, are loc excitarea unui electron $2s$ într-un orbital $2p$

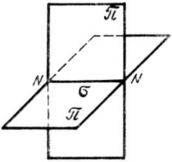


Fig. 139

Tabelul 63. **Ilustrarea principiului dirijării valențelor**

Compusul	Unghiul	Valoarea	Compusul	Unghiul	Valoarea
H_2O	H—O—H	104°30′	NH_3	H—N—H	107°
F_2O	F—O—F	100°	PI_3	I—P—I	98°
Cl_2O	Cl—O—Cl	115°	$N(CH_3)_3$	C—N—C	108°
H_2S	H—S—H	92°25′	PF_3	F—P—F	104°
S_8gaz	S—S—S	100°	$As(CH_3)_3$	C—As—C	96°
SCl_2	Cl—S—Cl	103°	$AsCl_3$	Cl—As—Cl	103°

liber. Ar trebui ca borul trivalent să formeze două legături cu un unghi între ele de 90°, iar a treia legătură (prin electronul s) să facă un unghi anumit cu celelalte două legături. Se constată că în triclorura de bor BCl_3 toate cele trei unghiuri sînt egale cu 120° (fig. 140). Aceste abateri sînt explicate de teoria hibridizării.

Teoria hibridizării. În mecanica cuantică se arată că dacă ecuația lui Schrödinger este satisfăcută de una sau mai multe funcții, atunci și combinația liniară a acestora este o soluție a ecuației. Noii orbitali de legătură obținuți prin combinarea liniară a orbitalilor puri se numesc *orbitali hibrizi*. Orbitalii hibrizi prezintă proprietăți direcționale și de suprapunere diferite față de cei puri.

Se admite că interesează proprietățile combinației liniare a unui orbital Ψ_s și a unuia Ψ_p, adică hibridizarea sp sau digonală. Cele două funcții hibride sînt (v. tabelul 38, coloana 4):

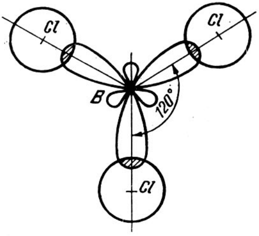


Fig. 140

$$f_1 = a\Psi_s + b\Psi_p = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a + \sqrt{3}\, b\cos\theta) \qquad (82)$$

$$f_2 = a'\Psi_s + b'\Psi_p = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a' + \sqrt{3}\, b'\cos\theta) \qquad (83)$$

Dacă a și b au același semn, f_1 are un maxim absolut pentru $\theta = 0$. Maximul trebuie să fie în direcția legăturii, și deci prima legătură a unui compus de tip AB_2 se formează în direcția axei z, al doilea orbital f_2 se

presupune ortogonal cu primul, ceea ce impune relaţia $aa' + bb' = 0$. De aici decurge că a' şi b' trebuie să aibă semn opus. Cu aceasta se obţine un maxim absolut pentru f_2 în direcţia $\theta = \pi$. Deci, B se plasează pe aceeaşi axă B — A — B, formînd un unghi de 180°. Dacă se mai admite că cele două legături sînt echivalente, înseamnă că funcţia ψ_s este egal repartizată între cele două funcţii, adică $a = a'$.

Din condiţiile de normare $\int f_i f_i \, dv = 1$ rezultă $a^2 + b^2 = 1$; $a'^2 + b'^2 = 1$. Dacă $a = a'$, rezultă $a^2 + b^2 = 1$ şi $a^2 + b'^2 = 1$, deci $b = b'$. Din condiţia de ortogonalitate $\int f_i f_j \, dv = 0$, rezultă $aa' + bb' = 0$ sau $aa' - bb' = 0$; ţinînd seamă că a' şi b' trebuie să fie de semn opus, se obţine: $aa' - bb' = 0$ sau $a^2 - b^2 = 0$, deci $a^2 = b^2$, de unde $a^2 + b^2 = a^2 + a^2 = 1$, $2a^2 = 1$, $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Deci $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $a' = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $b' = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ şi $b = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Se pot scrie deci funcţiile hibride:

$$f_1 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta\right) \tag{84}$$

$$f_2 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta\right) \tag{85}$$

Admiţînd că funcţiile hibridizate au aceeaşi parte radială, se dă diagrama polară pentru hibridizarea *sp* (fig. 141). Aceasta arată că orbitalii hibrizi sînt mai extinşi în spaţiu în direcţia legăturii, deci au proprietăţi de acoperire mai pronunţate decît orbitalii puri şi sînt mai apţi pentru a forma legături.

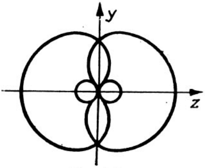


Fig. 141

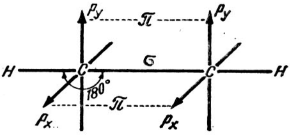


Fig. 142

Ceilalţi orbitali p_y şi p_x sînt nişte orbitali puri şi dau cele două legături π cunoscute ale acetilenei (fig. 142).

Analog se poate proceda pentru hibridizarea unui orbital *s* cu doi orbitali *p*; ea se numeşte ***hibridizare trigonală*** ***sp***^{2}. În acest caz, între

direcțiile valențelor se prevede un unghi de 120°. Acest tip de hibridizare explică structura triclorurii de bor, a etilenei etc.

Hibridizarea tetraedrică. Carbonul posedă următoarea stare fundamentală :

$$\underset{\cdot\cdot}{\underline{1s}}\quad \underset{\cdot\cdot}{\underline{2s}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2p_x}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2p_y}}\quad \underline{2p_z}\quad {}^3P$$

pe baza căreia valența carbonului ar trebui să fie doi. Prin excitarea unui electron $2s$ pe orbitalul $2p_z$ liber se formează configurația :

$$\underset{\cdot\cdot}{\underline{1s}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2s}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2p_x}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2p_y}}\quad \underset{\cdot}{\underline{2p_z}}\quad {}^5S$$

care corespunde unui atom de carbon tetravalent. După teoria dirijării valențelor, trei legături ar trebui să formeze între ele unghiuri de 90°, iar a patra legătură, alte unghiuri cu celelalte trei. Se constată experimental că valențele atomului de carbon sînt dirijate după direcțiile unui tetraedru regulat.

Teoria hibridizării prevede faptul că valențele carbonului sînt dirijate după vîrfurile unui tetraedru regulat. Cele patru funcții hibride sînt :

$$f_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z \tag{86}$$

$$f_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z \tag{87}$$

$$f_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z \tag{88}$$

$$f_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z \tag{89}$$

Se alege prima direcție de legătură de-a lungul axei z. În acest caz $\theta = 0$ și deci p_x și p_y sînt zero, deci $b_1 = c_1 = 0$ și

$$f_1 = a_1 s + d_1 p_z = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a_1 + d_1\sqrt{3}) \tag{90}$$

în ipoteza că funcțiile radiale sînt identice. Condiția de normare a acestei funcții este $a_1^2 + d_1^2 = 1$ de unde $d_1 = (1 - a_1^2)^{1/2}$, ceea ce înseamnă pentru funcția f_1 :

$$f_1 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}(a_1 + \sqrt{1 - a_1^2}\sqrt{3}) \tag{91}$$

Făcînd funcția f_1 maximă în direcția legăturii se obține :

$$\frac{\partial f_1}{\partial a_1} = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{\sqrt{3}\,a_1}{\sqrt{1 - a_1^2}}\right) = 0 \tag{92}$$

de unde: $a_1 = \frac{1}{2}$. Cu coeficientul $d_1 = \frac{3}{2}$, orbitalul hibrid f_1 devine:

$$f_1 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z \tag{93}$$

Se admite în continuare, ceea ce nu restrînge generalitatea, că al doilea atom se găsește în planul xoz; în acest caz, coeficientul $c_2 = 0$ și funcția f_2 devine:

$$f_2 = a_2 s + b_2 p_x + d_2 p_z \tag{94}$$

Condiția de ortogonalitate $\int f_i f_j \, dv = 0$ devine:

$$\frac{1}{2} a_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} d_2 = 0 \text{ sau: } a_2 = -\sqrt{3}\, d_2$$

iar din condiția de normare se obține:

$$b_2 = \pm \sqrt{1 - 4\, d_2^2}$$

deci:

$$f_2 = \frac{\sqrt{3}\ \mathrm{R}(r)}{2\sqrt{\pi}} \left(-d_2 + \sqrt{1 - 4 d_2^2}\ \sin\theta + d_2 \cos\theta \right). \tag{95}$$

Valoarea sa maximă se obține făcînd derivatele parțiale în raport cu θ și d_2 și egalîndu-le cu zero:

$$\mathrm{tg}\ \theta = \frac{\sqrt{1 - 4\ d_2^2}}{d^2} \quad \text{și } -1 - \frac{4\ d_2^2}{1 - d_2^2} + \cos\ \theta = 0$$

Dacă se introduce tg θ în ultima ecuație rezultă $\cos\theta = -\frac{1}{3}$ sau $\theta = 109°\,28'$. Deci a doua direcție a legăturii atomului de carbon face cu prima un unghi de 109°28′, adică cele două legături sînt dirijate spre două din cele patru vîrfuri ale unui tetraedru. Deoarece $\mathrm{tg}\ \theta = -\sqrt{8}$, urmează pentru $d_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$ și $b_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ deci:

$$f_2 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z \tag{96}$$

Analog se pot găsi funcţiile hibride f_3 şi f_4:

$$f_3 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \tag{97}$$

$$f_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \tag{98}$$

Cînd se calculează funcţiile f_3 şi f_4 se obţin prin calcul unghiuri între direcţiile lui f_3 şi f_4 cu ceilaţi orbitali tot de 109°28′. Deci cele patru legături sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat. Cei patru orbitali sînt echivalenţi. Diagrama polară a celor patru orbitali arată nu numai că ei sînt dirijaţi spre cele patru vîrfuri ale tetraedrului, dar că norul de electroni al orbitalului hibrid este mai întins în spaţiu, deci este mai apt să se suprapună cu norul de electroni al altui atom decît un orbital pur. Desigur, aceasta se manifestă în energia de legătură. Deci, din consideraţii energetice se folosesc orbitali hibrizi în locul celor puri). Hibridizarea tetraedrică se notează sp^3.

Teoria hibridizării a fost studiată amplu de G. Kimball (1940) pe baza teoriei grupurilor. Au mai adus contribuţii J. H. van Vleck şi A. Sherman (1935). În tabelul 64 se prezintă diferite tipuri de hibridizări. Ultima coloană conţine în paranteze doi sau trei orbitali, dintre care se poate alege numai unul spre a se combina. Cu alte cuvinte, teoria arată că pe lîngă legăturile hibride σ de o anumită simetrie se mai pot forma şi legături π, prin orbitalii indicaţi în ultimile două coloane ale tabelului. Analizînd de exemplu problema hibridizării a doi orbitali d cu orbitali s şi p spre a da şase legături, se trage concluzia că cele şase legături corespunzătoare hibridizării d^2sp^3 sînt dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat, că acestea sînt echivalente şi deosebit de apte spre a forma legături.

Această structură a compuşilor octaedrici a fost verificată şi cu raze X pentru compuşii:

$[Co(NH_3)_6]I_3$, $(NH_4)_2[PdCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6)]$ etc.

De exemplu, prima combinaţie complexă are următoarea repartiţie a electronilor pe nivelele ionului de Co^{3+}:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	1s	2s		2p		3s		3p			
	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

3d			4s		4p	
..	xx	xx	xx	xx	xx	xx

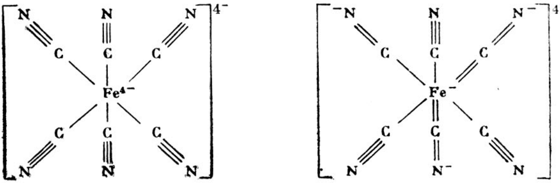
Orbitalii încadraţi sînt ocupaţi de electronii (x) dubletului neparticipant al azotului din amoniac.

Tabelul 64. **Tipuri de hibridizare**

Numărul de coordinație	Notația legăturii σ	Structura	Legături multiple π	
			Puternice	Slabe
2	sp	Liniară	p^2d^2	—
	dp	Liniară	p^2d^2	—
	p^2	Unghiulară	$d(pd)$	$d(sd)$
	ds	Unghiulară	$d(pd)$	$p(pd)$
	d^2	Unghiulară	$d(pd)$	$p(spd)$
3	sp^2	Triunghiulară plană	pd^2	d^2
	dp^2	Triunghiulară plană	pd^2	d^2
	ds^2	Triunghiulară plană	pd^2	p^2
	d^3	Triunghiulară plană	pd^2	p^2
	dsp	Plană nesimetrică	pd^2	$(pd)d$
	p^3	Piramidă trigonală	—	$(sd)d^4$
	d^2p	Piramidă trigonală	—	$(sd)p^2d^2$
4	sp^3	Tetraedrică	d^2	d^3
	d^3s	Tetraedrică	d^2	p^3
	dsp^2	Pătrată plană	d^3p	—
	d^2p^2	Pătrată plană	d^3p	—
	d^2sp	Tetraedrică neregulată	—	d
	dp^3	Tetraedrică neregulată	—	s
	d^3p	Tetraedrică neregulată	—	s
	d^4	Piramidă tetragonală	d	$(sp)\ p$
5	dsp^3	Bipiramidală	d^2	d^2
	d^3sp	Bipiramidală	d^2	p^2
	d^2sp^2	Piramidă tetragonală	d	pd^2
	d^4s	Piramidă tetragonală	d	p^3
	d^2p^3	Piramidă tetragonală	d	sd^2
	d^4p	Piramidă tetragonală	d	sp^2
	d^3p^2	Pentagonală plană	pd^2	—
	d^5	Piramidă pentagonală	—	$(sp)\ p^2$
6	d^2sp^3	Octaedrică	d^3	—
	d^4sp	Prismă trigonală	—	p^2d
	d^5p	Prismă trigonală	—	p^2s
	d^3p^3	Antiprismă trigonală	—	sd
7	d^3sp^3	ZrF_7^{-3}	—	d^2
	d^5sp	ZrF_7^{-3}	—	p^2
	d^4sp^2	TaF_7^{-2}	—	dp
	d^4p^3	TaF_7^{-2}	—	ds
	d^5p^2	TaF_7^{-2}	—	ps
8	d^4sp^3	Dodecaedru	d	—
	d^5p^3	Antiprismă	—	s
	d^5sp^2	Prismă cu fețe centrate	p	—

Teoria hibridizării prevede pe lîngă configurația sterică a ionilor complecși, și alte caracteristici de detaliu. În cazul $[Fe\ (CN)_6]^{4-}$, ținînd seama de hibridizarea d^2sp^3, se poate formula acest compus numai cu legături σ. Ținînd seama și de legăturile π, se poate formula combinația

complexă cu nouă legături, dintre care trei sînt legături π. Coloana 4 din tabelul 64 arată că în cazul unei hibridizări d^2sp^3, pe lîngă legăturile σ mai pot apărea trei legături π prin d^3. Cele două formulări sînt :



Se menționează că în prezent există suficiente date care arată că electronii liganzilor nu ocupă orbitalii puri ai ionului central. Teoria orbitalilor moleculari arată că acești orbitali de legătură sînt orbitali moleculari. Teoria hibridizării este un alt aspect al valențelor dirijate.

Caracteristicile legăturilor localizate. Legăturile simple sau multiple în compuși neconjugați se numesc *legături localizate*. Caracteristicile acestor legături sînt independente de atomii vecini celor implicați în formarea legăturii.

Se atribuie diferitelor tipuri de legături simple sau multiple, în moleculele neconjugate, caracteristici fixe care se pot regăsi la oricare din compușii în care există. Cele mai importante caracteristici ale legăturilor localizate sînt : lungimile legăturilor, energiile de legătură, constantele de forță, polaritatea acestor legături.

Distanța interatomică din molecula diatomică homonucleară împărțită la doi poartă numele de *rază covalentă* a elementului. Cunoscînd razele covalente ale cîtorva elemente și distanțele interatomice ale legăturilor acestor elemente cu altele, se pot calcula ușor razele covalente ale tuturor elementelor. Razele covalente se pot determina cu ajutorul razelor X (în cristale moleculare sau atomice), prin difracția electronilor (pentru molecule în stare gazoasă), prin difracția neutronilor și din spectrele de microunde și în infraroșu.

Lungimile legăturilor. Razele covalente. Razele covalente depind de tipul de structură. În consecință, se deosebesc raze tetraedrice, raze octaedrice etc. Se cunosc diferite tipuri de raze covalente : raze covalente simple, duble, triple. Ele sînt influențate de tipul de hibridizare al atomului respectiv de apariția unor legături π, de sarcina nucleară, de faptul că atomii prezintă un înveliș electronic incomplet, sarcini adiacente de același fel etc. Există două sistematici de raze : L. Pauling, M. L. Huggins (P — H 1934) și a lui V. Schomaker, D. P. Stevensen (1941) și W. Gordy (S—S—G 1947). Scopul tabelelor de raze covalente este de a putea calcula distanțele interatomice necunoscute

din compuşi oarecare. Prima sistematică se bazează pe valorile experimentale ale legăturilor heteronucleare C—N şi C—O, a doua pe valorile experimentale ale distanţelor homonucleare O—O şi N—N, ceea ce pare mai plauzibil. L. Pauling şi M. L. Huggins propun ca pe baza tabelului lor (tabelul 65) să se calculeze distanţa într-o moleculă AB cu relaţia :

Tabelul 65. **Raze covalente, în Å**

Raze	H	Be	B	C	N	O	F
Simple Duble Triple	0,30 (0,34)	1,06	0,81 0,71 0,64	0,77 (0,77) 0,67 (0,67) 0,60 (0,60)	0,70 (0,74) 0,61 (0,62) 0,55	0,60 (0,74) 0,55 (0,62) 0,50 (0,55)	0,64 (0,72) 0,54 (0,60)
		Mg	Al	Si	P	S	Cl
Simple Duble Triple		1,40 — —	1,26 — —	1,17 1,07 1,00	1,10 (1,10) 1,00 0,93	1,04 (1,04) 0,95 0,88	0,99 (0,99) 0,89 —
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Simplă Dublă	1,35 —	1,31 —	1,26	1,22	1,22 1,11	1,17 1,07	1,14 1,04
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Simlpă Dublă	1,53	1,48	1,44	1,40 1,30	1,41 1,31	1,37 1,27	1,33 1,23
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
Simple	1,50	1,48	1,47	1,46	1,46		

Observaţie : în paranteză s-a trecut sistematica S.S.G. iar fără paranteză, sistematica P.H.

$$r_{A-B} = r_A + r_B \tag{99}$$

dar aceasta nu se respectă nici la r_{N-N} şi r_{O-O}.

În sistematica S—S—G se propune relaţia :

$$r_{A-B} = r_A + r_B - \delta\ (X_A - X_B) \tag{100}$$

unde $X_A - X_B$ este diferenţa dintre electronegativitatea atomilor A şi B, iar constanta $\delta = 0{,}09$ pentru legătura simplă, 0,06 pentru cea dublă

şi 0,03—0,04 pentru cea triplă. Abaterile de la aditivitate s-au explicat prin electronegativităţi, printr-un caracter de dublă legătură, prin efectul sarcinii electrice a nucleului, care cu cît creşte cu atît face să scadă raza etc. (tabelul 66).

Tabelul 66. **Verificarea sistematicilor razelor covalente**

Legături	r_{obs} (Å)	r (P.H) Å	r (SSG) Å
C—Cl	1,76	1,76	1,805
C—C	1,54	1,54	1,54
N—Cl	1,74	1,73	1,73
N—C	1,47	1,47	1,51
Si—Cl	2,00	2,16	2,27
Si—C	1,93	1,94	1,87
Ge—Cl	2,08	2,21	2,33
Ge—C	1,98	1,99	1,91
As—Cl	2,16	2,20	2,29
As—C	1,98	1,98	1,93
P—Cl	2,00	2,09	2,17

Electronegativitatea este în sens restrîns, tendinţa unui atom de a trece în ion negativ. În sens mai larg se exprimă cu ajutorul electronegativităţii atît tendinţa elementelor electronegative de a capta electroni cît şi a celor electropozitive de a pierde electroni.

R. Mullikan foloseşte ca o măsură a electronegativităţii unui element diferenţa dintre energia de ionizare E_i (pozitivă) şi afinitatea pentru electron A (negativă) . L. Pauling raportează diferenţa $E_i - A$ la cea a litiului şi obţine astfel o scară relativă de electronegativităţi (tabelul 67).

Tabelul 67. **Scara electronegativităţilor**

Li	Be	B				C	N	O	F
1,0	1,5	2,0				2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al				Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5				1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	...	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	...	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	...	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	..	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
..	..	..	.*	..	..	..	.. .	.	..

Electronegativităţile nu influeneţează numai abaterile de mai sus de la aditivitatea razelor covalente ci şi tipul de legătură, tipul de reţea (tabelul 68).

Tabelul 68. **Corelaţia tip de legătură-electronegativitate în molecula AB**

Electronegativitatea		Starea electronilor de legătură	Legătura	Tipul de reţea
A	B			
Mică	**Mare**	Transfer de electroni	Electrovalentă	Reţea ionică
Mare	**Mare**	Punere în comun	Covalentă	Reţea atomică sau **moleculară**
Mică	Mică	Electroni liberi sau colectivizaţi	Metalică	Compuşi sau faze intermetalice Reţea metalică

Există o corelaţie între rază şi tipul de structură. Valorile distanţelor dintre anumite cristale indică dacă este vorba de o rază octaedrică sau una tetraedrică, în general.

Există o corelaţie între magnetism şi lungimea legăturii. În diiodura de fier FeI_2 s-a observat $r = 2{,}88$ Å, pe cînd suma razelor covalente este 2,56 Å. Aceasta arată că nu este vorba de legături covalente de tip d^2sp^3 (întrucît FeI_2 are o reţea tip CdI_2). Proprietăţile magnetice arată că substanţa este paramagnetică cu un moment magnetic $\mu_B = 5{,}4$, ceea ce indică legături ionice. Toate acestea sînt în acord cu creşterea distanţei faţă de cea calculată pe baza unui model covalent.

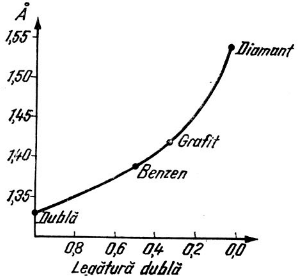


Fig. 143

Se obişnuieşte trasarea unor grafice empirice pe baza distanţelor interatomice cunoscute în compuşi cu legătură simplă, dublă şi triplă, care apoi să fie folosite pentru a determina caracterul de legătură multiplă. Graficul din fig. 143 permite să se determine caracterul de dublă legătură dintr-un compus al carbonului căruia nu i se cunoaşte tipul de legătură, dar căruia i s-a determinat distanţa interatomică.

Energiile de legătură. Enegia de legătură dintre atomii diferitelor combinaţii reprezintă căldura necesară pentru a descompune combinaţia în atomi în stare gazoasă. Enegia de legătură se determină termochimic sau spectroscopic. Energia de legătură se determină mai greu. De obicei se determină energia de disociere care conţine şi energia de reorganizare a radicalilor şi ionilor formaţi. De exemplu, în metan, energiile de disociere succesivă a atomilor de hidrogen nu sînt egale, deşi

toate legăturile sînt echivalente. Cu alte cuvinte, ruperea unui singur atom de hidrogen din molecula de metan nu necesită energia 87,24 kcal. Această energie se consumă pe legătura C—H la ruperea simultană a tuturor legăturilor din moleculă.

În tabelul 69 se indică unele valori din sistematica energiilor de legătură a lui L. Pauling şi J. Sîrkin. Se observă că energia de legătură creşte de la legături simple la duble şi apoi la triple. Cu un asemenea tabel se poate calcula energia de legătură necunoscută în diferiţi compuşi.

Tabelul 69. **Energia de legătură, kcal**

Legături	Pauling	Sîrkin
C—H	87,3	85,56
N—H	83,7	83
O—H	110,2	110
S—H	87,5	82
C—C	58,6	62,77
C=C	100	101,16
C≡C	123	128,15 acetilenă
C—O	70	75
C—N	48,6	53,5
C=N	94	≈ 84
O—O	34,9	⩽ 40,2
C—S	54,5	54
N—O	—	≈ 61
N=O	—	≈108

Energiile de legătură heteronucleare A—B sînt în general mai mari decît media aritmetică sau geometrică a energiilor legăturilor A—A şi B—B simple covalente. L. Pauling atribuie faptul unei rezonanţe între formele covalente şi ionice.

Pentru calculul energiei unui compus A—B s-a dat (L. Pauling) formula mediei aritmetice (101) înlocuită cu a mediei geometrice (102). Aceste formule se utilizează în ipoteza unor compuşi pur covalenţi. Diferenţa între aceasta şi cea determinată experimental E_{A-B} a fost definită ca energie de rezonanţă (E_r):

$$E_r = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) \tag{101}$$

$$E_r = E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A} + E_{B-B})} \tag{102}$$

Cu cît energia de rezonanţă este mai mare, cu atît molecula respectivă este mai stabilă.

Momentele de legătură. Electroafinitatea veritabilă a atomilor determină o disimetrie electrică a electronilor de legătură, adică un moment de dipol electric permanent. Momentul de dipol electric indică tendinţa de ionizare locală. Momentele de legătură sînt aproximaţii foarte grosolane. Trebuie ţinut seamă de perechile de electroni neparticipanţi, de starea de hibridizare, de momentele legăturilor transversale dacă există legături delocalizate (W. T. King —1963). Relaţia dintre momentul de dipol electric şi structură este complicată. În unele cazuri, din momentul electric de dipol al moleculei, se poate determina momentul unei legături.

Momentele de dipol electric ale legăturilor se compun vectorial pentru a da momentul de dipol electric total al moleculei.

Fie $\vec{\mu}_1$ și $\vec{\mu}_2$ două momente în același plan, care fac între ele unghiul θ. Momentul rezultant μ este dat de relația :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \tag{103}$$

și

$$\vec{\mu}^2 = (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 = \vec{\mu}_1^2 + \vec{\mu}_2^2 + 2\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2 \tag{104}$$

sau

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta}$$

Astfel, cunoscînd momentul de dipol electric al apei $\mu_{H_2O} = 1,84$ D și unghiul θ = 104 °, se poate determina momentul legăturii OH din relația :

$$\mu_{OH} = \frac{1,84}{2 \cos 52°} = 1,51 \text{ D}$$

La fel, pentru amoniac, din momentul experimental (1,47 D) se determină momentul legăturii $\mu_{N-H} = 1,31$ D. Nu se poate însă determina momentul legăturii C—H din metan, întrucît molecula fiind simetrică, are un moment egal cu zero. Valoarea momentului de dipol provine din mai multe contribuții : a) dipol primar, determinat de diferențe dintre electronegativitățile atomilor, ceea ce face ca dubletul de legătură să nu aibă o poziție simetrică între nuclee ; b) dipol homeopolar care provine din diferența dimensiunilor atomice ; *c*) dipol atomic care provine din faptul că, de exemplu, funcțiile hibride *sp*, sp^2, sp^3 nu mai sînt sferic simetrice, ceea ce determină un moment de dipol independent de altă cauză : d) dipol indus care provine din fenomenele de polarizare exercitate de perechile de electroni nelianți ; e) dubleții neparticipanți ai unor orbitali hibrizi contribuie și ei, prin momentul lor la momentul electric al legăturii. Momentul electric de dipol mai este determinat de distanța și de structura moleculei. Deși este greu de calculat teoretic, există valori orientative ale momentelor legăturilor localizate (tabelul 70).

Tabelul 70. **Momente de dipol electric ale unor legături**

Legătura	Momentul, D	Legătura	Momentul, D
C—H	0,3	C—F	1,51
O—H	1,51	C—Cl	1,57
N—N	1,31	C—Br	1,48
S—H	0,68	C—I	1,29
P—H	0,36	C—N	0,45
As—H	0,10	C≡N	3,6
C—O	0,86	C=O	2,4

Momentul de dipol electric se determină din spectrul de microunde al moleculei.

C o n s t a n t e l e d e f o r ț ă. Pentru deformații mici, energia de deplasare E_d a atomilor unei legături este proporțională cu diferența între distanța de echilibru r_e și distanța pînă la care s-a produs alungirea r.

$$E_d = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \tag{106}$$

Constanta K se numește *constantă de forță* și depinde de multiplicitatea legăturii, de starea de hibridizare și de electronegativitate.

Valorile constantelor de forță se deduc din spectrul în infraroșu și Raman. Constanta de forță se poate calcula cu relația empirică a lui R.M Bädger (1934).

$$K = a (r_e - b)^3 \text{ sau } r_e = \left(\frac{c}{K}\right)^{1/(3+d)} \tag{107}$$

unde a,b,c,d sînt constante care depind de poziția elementului în sistemul periodic.

Există relația între constantele de forță :

$$K_{\mathrm{HF}} > K_{\mathrm{OH}} > K_{\mathrm{N-H}} > K_{\mathrm{C-H}}$$

care scoate în evidență regularitatea variației constantelor de forță într-o perioadă a sistemului.

De asemenea K este mai mare pentru legături multiple. Valorile constantelor de forță se găsesc date în tabele.

În concluzie, legătura covalentă este dirijată în spațiu. Principiul dirijării valențelor dă indicații prețioase asupra structurii unui mare număr de molecule. Teoria hibridizării arată de asemenea că legăturile chimice sînt dirijate în spațiu (L. P a u l i n g) și explică structura unor compuși.

Legăturile covalente formate prin orbitali hibrizi sînt echivalente. Atomii uniți prin covalențe sînt legați foarte rigid. Energia unei legături covalente este de ordinul a 100 kcal. Distanțele interatomice sînt mai mici decît distanțele între ioni și sînt cuprinse între 1,2 și 2,4Å.Pentru legăturile duble sau triple, acestea sînt și mai mici. Distanțele interatomice nu variază cu starea de agregare. Între moleculele acestor substanțe în stare solidă sau lichidă există forțe de atracție mult mai slabe (van der Waals). La topire sau evaporare se rup numai aceste forțe slabe și de aceea punctele de topire și de fierbere sînt foarte joase. Cînd se rup legături covalente, punctele de topire și de fierbere sînt foarte înalte. Datorită diferenței dintre electronegativitatea atomilor care formează molecule legate prin legături covalente, aceste molecule prezintă o anumită polaritate. Polaritatea lor este mult mai mică decît a combinațiilor ionice. Combinațiile covalente nu conduc sau conduc greu curentul electric și se dizolvă în dizolvanți, cu constantă dielectrică mică.

LEGĂTURA DE HIDROGEN

Noţiunea de legătură de hidrogen sau punte de hidrogen a fost folosită de T.S. Moore, T. F. Winwill (1912) şi de P. Pfeiffer (1913) pentru a discuta proprietăţile unor compuşi. N. M. Lartimer, N. H. Rodebush (1920), G. N. Lewis (1923), N. V. Sidgwick (1927) şi L. Pauling (1928) i-au recunoscut importanţa şi au explicat diferite aspecte ale compuşilor în care intervine.

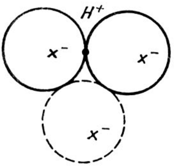


Fig. 144

Protonul avînd un volum foarte mic poate atinge doi anioni formînd o legătură de hidrogen, în care numărul de coordinaţie al protonului este doi (fig. 144).

R. T. Rogers, L. Helmholtz (1941) indică numărul de coordinaţie trei în HIO_3, iar C. A. Reevers şi A. S. Trotman—Dickenson indică numărul de coordinaţie trei în nitramidă NH_2NO_2 (1957).

Deşi asociaţiile prin atomi de hidrogen nu posedă o coeziune suficientă pentru a merita numele de legătură, ci mai exact punte de hidrogen, totuşi prezenţa acesteia influenţează puternic proprietăţile compuşilor în care apare.

Natura legăturii de hidrogen. Legătura de hidrogen a fost considerată în primul moment ca o a doua legătură covalentă a hidrogenului $\left[:\ddot{\underset{..}{F}}:H:\ddot{\underset{..}{F}}:\right]$. N. V. Sidgwick a reprezentat legătura de hidrogen din apă ca o legătură coordinativă :

$$\begin{array}{c} \quad\;\; H \qquad\quad H \qquad\quad H \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \qquad\quad\; | \\ \ldots H-O\rightarrow H-O\rightarrow H-O\ldots \end{array}$$

Folosirea unui orbital exterior din stratul L de către hidrogen, pentru formarea unei noi legături covalente, este puţin probabilă. Protonul ar trebui să reţină în sfera sa de acţiune patru electroni, fapt care este greu de imaginat. Dacă prima legătură a hidrogenului are un pronunţat caracter ionic, atunci protonul se prezintă lipsit de electroni, cu nivelul său 1 s liber, pentru a forma o legătură covalentă cu un atom al altei molecule, care posedă un dublet neparticipant :

$$\begin{array}{c} H \qquad\qquad H \\ | \quad\;\; + \quad\;\; | \\ \ldots.:\underset{..}{O^-}:H:\underset{..}{O}-H\ldots \end{array}$$

sau

$$\begin{array}{c} H \qquad\;\; H \\ | \;\; + \;\; | \\ \ldots.\ O^-H\leftarrow O-H\ldots \end{array}$$

Natura legăturii de hidrogen se explică în general, deci, prin intervenţia unor forţe ionice. Pentru molecula de apă se calculează un caracter parţial ionic al legăturii O — H de 39 %, ceea ce asigură posibilitatea formării legăturilor de hidrogen.

Un argument în sprijinul celor afirmate constă în faptul că numai cei mai electronegativi atomi sînt capabili să formeze legături de hidrogen : fluor, oxigen, azot şi clor. Tăria acestor legături scade în această ordine. În cazuri excepţionale, şi carbonul formează legături de hidrogen.

Criteriile de formare a legăturii de hidrogen se pot rezuma în modul următor :

1. Legătura trebuie să pornească dintr-un atom electronegativ, ceea ce asigură legăturii X — H un caracter parţial ionic şi lasă disponibil parţial orbitalul 1*s* al hidrogenului, pentru a se suprapune cu cel al dubletului neparticipant al atomului X.

2. Atomul X trebuie să aibă un dublet neparticipant într-un orbital asimetric, de exemplu sp^3.

3. Legătura X — H şi axa dubletului neparticipant trebuie să fie pe aceeaşi direcţie, pentru ca atracţia să fie maximă fie prin rezonanţă, fie prin interacţiune electrostatică, fie prin suprapunere maximă.

C. A. Coulson (1957) a formulat o serie de obiecţii împotriva modelului electrostatic de mai sus. Alte teorii propuse iau în considerare şi caracterul covalent al legăturii de hidrogen. S-au găsit mici deviaţii de la liniaritate.

Hidrogenul are raza covalentă extrem de mică (0,3 Å) şi îi lipsesc nivele exterioare de electroni. Aceasta permite altor atomi să se apropie mult de el fără a se naşte forţe de repulsie.

Clasificarea legăturilor de hidrogen. Legăturile de hidrogen se pot clasifica după mai multe criterii :

1. Legături simetrice şi legături asimetrice. Legăturile simetrice sînt în general mai scurte decît cele asimetrice. Legăturile asimetrice par normale, pe cînd pentru cele simetrice s-au emis mai multe ipoteze. De exemplu, pentru ionul HF_2^- s-au admis o legătură donor — acceptor între hidrogen şi fluor $[:\ddot{F}:H:\ddot{F}:]^-$, care pare puţin probabilă din cauza obiecţiilor împotriva folosirii nivelului 2*s* şi, pe de altă parte, o structură pur ionică de tipul $[F^-H^+F^-]$. Ambele concepţii sînt greu de admis separat. În teoria rezonanţei aceste concepţii se pot sintetiza prin schemele :

$$A)\ [:\ddot{F}^-:H^+\ F^-];\quad B)[F^-\ H^+\ F^-];\quad C)\ [F^-\ H^+:\ddot{F}^-:]^-$$

Luînd în considerare structurile A şi C, cu grade egale de participare, pare simplu de înţeles apariţia unei legături reale, simetrice; dimpotrivă dacă A şi C participă în măsură diferită la starea reală va apare o legătură asimetrică.

2. Legăturile de hidrogen se mai clasifică în scurte şi lungi. La legăturile scurte, distanţa dintre atomii care interacţionează cu hidrogenul este de 2,3—2,5 Å, pe cînd la cele lungi poate depăşi 3 Å.

3. Legăturile de hidrogen formate din două molecule se numesc intermoleculare, iar cele care se formează între atomii din aceeaşi moleculă se numesc intramoleculare.

4. Legăturile de hidrogen se mai clasifică după natura atomilor care le formează. În acest sens există următoarele tipuri :

$$F-H-F\ ,\ N-H-F\ ,\ N-H-O\ ,\ N-H-N\ ,\ O-H-O.$$

Dovezi experimentale ale legăturii de hidrogen. 1. Fenomenele de asociaţie indică existenţa legăturii de hidrogen. Studiile de solubilitate, puncte de fierbere, puncte de topire, entropia de evaporare, constanta dielectrică, duritatea, clivajul, tipul de structură, căldura de vaporizare etc. pot indica existenţa unor legături de hidrogen prin valorile lor anormale.

2. Determinările de raze X sau de difracţie de electroni nu pot pune în evidenţă direct legătura de hidrogen din cauza puterii de dispersie mici a hidrogenului. Totuşi, indirect, după ce s-a stabilit poziţia altor atomi se pot trage concluzii despre existenţa unei legături de hidrogen între doi atomi între care este obligatoriu să se situeze hidrogenul, dacă distanţa scurtă respectivă intră în domeniul legăturii de hidrogen.

3. Se poate pune în evidenţă poziţia hidrogenului fie prin difracţie cu neutroni, fie prin rezonanţă magnetică nucleară de spin.

4. Preţioase concluzii se pot trage comparînd compuşii cu hidrogenul cu analogii care conţin deuteriu.

5. Metoda spectroscopică se bazează pe faptul că frecvenţa de vibraţie caracteristică grupei OH se deplasează spre valori mai mici şi scade din intensitate pentru compuşi în care apare o legătură de hidrogen prin această grupă (O. R. Wulf, S. B. Hendricks, U. Liddel 1933—1938).

S-a studiat frecvenţa de deformaţie (stretching) a legăturilor O—H şi N—H. Pentru legătura O—H frecvenţa fundamentală este la 3 500 cm^{-1}, iar armonicele sale la 7 000 cm^{-1} şi 10 500 cm^{-1}. O serie de substanţe care absorb puternic în regiunea 7 000 cm^{-1} nu formează legături de hidrogen puternice, intramoleculare, pe cînd alte substanţe care nu absorb puternic în această regiune formează legături de hidrogen intramoleculare puternice.

Proprietăţile legăturii de hidrogen. Cel mai bine studiate sînt energiile de legătură şi distanţele interatomice (tabelul 71). H. Tsubomura (1955) a enumerat patru contribuţii posibile la energia legăturii de hidrogen din gheaţă : interacţiunea electrostatică (6 kcal), interacţiunea London (2,7 kcal), repulsia de schimb (—8,4 kcal) şi energia de rezonanţă sau de delocalizare (8 kcal). Aceste valori dau pentru legătura de hidrogen 8,3 kcal, iar experimental se obţin 5,85 kcal. Există o corelaţie între variaţia frec-

Tabelul 71. **Caracteristicile unor legături de hidrogen**

Compusul	Legătura	Distanța, Å	Energia de legătură, kcal	Numărul de undă cm^{-1}	
				cu legătură	liber
γ-Al $(OH)_3$	O–H...O	2,78	—	3315	(3600)
H_2O	O–H...O	2,85	4,5	3453	3756
CH_3OH	O–H...O	2,7	6,2	3356	3682
Gheață	O–H...O	2,76	5,85	3256	3750
HCOOH	O–H...O	2,73	7,0	3080	3570
γ–AlOOH	O–H...O	2,66	—	2875	3600
$NaHCO_3$	O–H...O	2,55	—	2440	(3533)
KH_2PO_4	O–H...O	2,49	—	2320	(3590)
H_3BO_3	O–H...O	2,71	—	—	—
O–O	liberă	2,90	—	—	—
$(HF)_n$ gaz	F–H...F	2,55	6,7	3497	3962
				3380	
KHF	F–H...F	2,26	58	1450	3962
F–F	liberă	2,70	—	—	—
NH_4F	N–H...F	2,63	5	—	—
NH_4HF_2	N–H...F	2,80	—	—	—
NH_3	N–H...N	3,38	1,3		
N_3NH_4	N–H...N	2,98 ; 2,94	—	—	—
$(HCN)_3$	C–H...N	—	4,36	—	—
o-C_4H_6OHCl	O–H...Cl	—	3,9	—	—

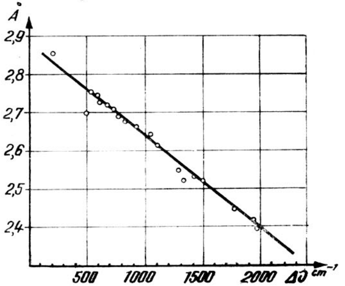


Fig. 145

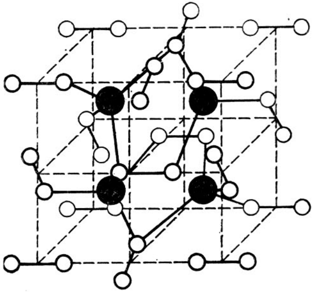


Fig. 146

venței de absorbție în infraroșu a legăturii O–H și distanța O–H...O (fig. 145). S-au găsit relații între energia legăturii, distanța X–Y și distanța X–H (H. K. W e l s h – 1957) pentru diferite legături de acest tip (K. N a k a m o t o, M. M a r g o s h e s, R. E. R u n d h 1955).

Pentru ionul HF_2^- din cristalul KHF_2 s-a determinat prin studii în infraroșu, difracție de neutroni, rezonanță magnetică nucleară de spin, că protonul se găsește la mijlocul distanței F...F care este 2,26 Å.

Structura NH_4HF_2 este asemănătoare würtzitei şi constă dintr-o celulă paralelipipedică (fig. 146) în vîrfurile căreia şi pe mijlocul laturilor se găsesc ioni HF_2^- — legaţi cu o linie plină ce figurează legătura de hidrogen — $(F—H...F)^-$. În centrul fiecăreia din cele patru celule mici în care se împarte cea mare se găsesc atomi de azot, fiecare legat prin patru legături de hidrogen reprezentate prin linii pline. Atomii de hidrogen nu s-au reprezentat separat.

Cu ajutorul razelor X se demonstrează că atomii de oxigen din gheaţă ocupă un loc în reţea, asemănător atomilor würtzitei. În fig. 147 s-a redat o pătrime din celula elementară a gheţei. În vîrfurile celulei se găsesc molecule de apă. Deasupra fiecărei molecule din planul bazal se găsesc pe verticală încă patru molecule. În interiorul celulei se găsesc cîte două molecule A şi B a căror vecinătate tetraedrică se observă. Se formează straturi ca în würtzită, legate numai prin legături de hidrogen de tip A—B. Structura aceasta afînată în raport cu structura H_2S în care numărul de coordinaţie este 12, reprezintă un argument pentru forţe direcţionale (legături de hidrogen). Distanţa între atomii de oxigen înconjuraţi tetraedric este 2,76 Å. Legătura O—H...O în gheaţă este asimetrică, deoarece schimbul în proprietăţi este prea mic spre a justifica o deplasare a hidrogenului de la 0,86, în molecula gazoasă, la 1,38 Å, media lui 2,76 Å în gheaţă. Entropia reziduală mare infirmă existenţa unei configuraţii unice, sugerată de J. D. B e r n a l şi R. H. F o w l e r (1933). L. P a u l i n g consideră un aranjament mobil care se datoreşte fie unei rotaţii a moleculelor de apă, fie mişcării anumitor nuclee de hidrogen. Valoarea constantei dielectrice mari a gheţei, comparabilă cu a apei, dovedeşte libertate de orientare în gheaţă.

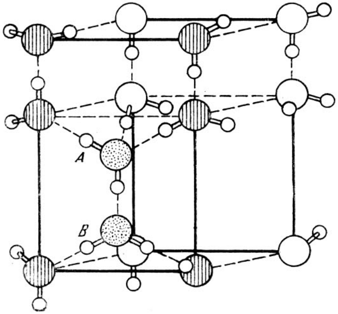


Fig. 147

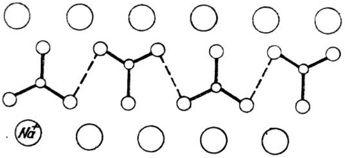


Fig. 148

Carbonatul de sodiu şi hidrogen prezintă o structură în lanţuri reprezentată în fig. 148. Liniile punctate reprezintă legăturile de hidrogen (atomii de hidrogen sînt omişi).

Cînd avem un atom de hidrogen la un oxiion, ca în $NaHCO_3$, sau un atom de hidrogen la doi oxiioni ca în $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ poate avea loc numai o structură în lanţuri.

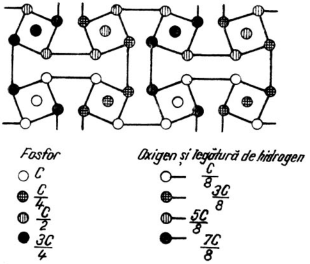


Fig. 149

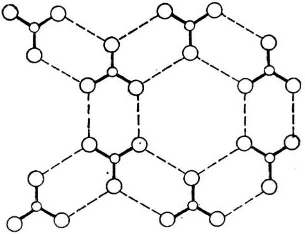


Fig. 150

În KH_2PO_4 există doi atomi de hidrogen la un oxiion. Se formează un agregat tridimensional cu distanţa O—H...O de 2,55 Å (fig. 149). Atomii de fosfor şi de oxigen sînt la diferite înălţimi din C, constanta reţelei.

În acid boric H_3BO_3 acest raport este şi mai mic, fiecare atom de oxigen este capabil să se lege în reţeaua cristalină prin două legături de hidrogen (fig. 150), ceea ce asigură un aranjament plan bidimensional care determină clivajul bazal al acestui compus (W. H. Zachariasen — 1934). Legăturile de hidrogen au un rol esenţial în adoptarea structurii unei serii întregi de compuşi anorganici : $Al(OH)_3$, γ —AlOOH, γ —FeOOH, $(NH_4)_2H_3IO_3$, H_2SeO_3.

Corelaţia între legătura de hidrogen şi proprietăţi. Prezenţa legăturii de hidrogen conferă compuşilor respectivi proprietăţi speciale. În conformitate cu o regulă generală, punctele de fierbere şi de topire ale substanţelor scad pe măsura descreşterii masei moleculare şi a forţelor van der Waals în absenţa legăturii de hidrogen. Prin extrapolarea de exemplu, a punctelor de topire şi de fierbere ale compuşilor H_2S, H_2Se şi H_2Te în cazul apei, se obţine un punct de topire de —100°C şi un punct de fierbere de —80°C. Valorile experimentale sînt mult mai ridicate. Este necesară o cantitate suplimentară de energie spre a rupe legăturile de hidrogen, la care se adaugă cantitatea de căldură de topire sau de vaporizare obişnuită. Puncte de fierbere şi de topire anormale se regăsesc şi la alte hidruri

în care este posibilă legătură de hidrogen, adică la NH_3 şi HF. În fig. 151 se observă valorile anormale ale punctelor de topire *a*) şi respectiv de fierbere *b*) ale H_2O, HF, NH_3.

Abaterile pe care le prezintă NH_3 şi HF sînt mai mici decît acelea pe care le prezintă apa. Scăderea acestei abateri se explică, în cazul amoniacului, printr-o electronegativitate mai mică a azotului decît a oxige-

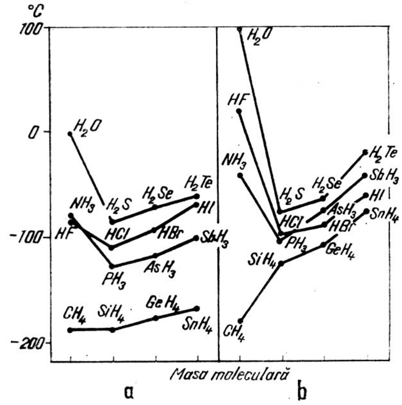


Fig. 151

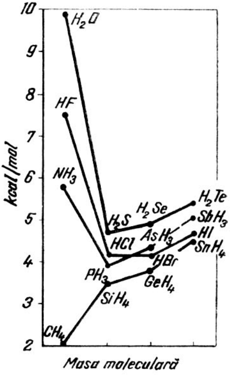


Fig. 152

nului şi prin prezenţa în azot numai a unui dublet neparticipant care serveşte ca sursă pentru atracţia protonului pentru toate grupele N—H, ce se oferă de alte molecule. În acidul fluorhidric se formează numai jumătate din legăturile de hidrogen pe care le poate forma apa. În acidul fluorhidric există un atom de hidrogen, pe cînd în apă doi atomi de hidrogen şi deşi legăturile de hidrogen în HF sînt mai puternice decît în apă, totuşi efectul global este mai mic. Aceste legături de hidrogen se rup, în parte, la topire, în parte la vaporizare, iar în HF rămîn asociate o parte din molecule chiar şi în stare de vapori. Căldura de vaporizare prezintă o comportare analogă (fig. 152).

Cercetînd relaţia între constanta dielectrică şi momentele de dipol, se constată că toate lichidele care pot forma legături de hidrogen au constante dielectrice mari, „anormale“, se abat de la o curbă pe care se plasează celelalte lichide neasociabile prin legături de hidrogen.

Unele lichide prezintă o solubilitate anormală. Anilina şi fenolul se dizolvă mult mai uşor în apă decît în nitrobenzen, deşi acesta are un

moment de dipol (4,19 · 10^{-18} u.e.s.C.G.S.) mult mai mare decît al apei (1,85 · 10^{-18} u.e.s.C.G.S.). În apă pot lua naştere legături de hidrogen, pe cînd în nitrobenzen acest fapt nu este posibil.

Regula lui F. Trouton (1884) este valabilă pentru lichide neasociate. Unele substanţe verifică această regulă, altele dau valori anormale (tabelul 72). Aceste abateri sînt datorite unei asocieri, deci, în unele cazuri, formării unor legături de hidrogen intermoleculare. Valori mai mici decît 21,5 se obţin pentru lichidele asociate şi în stare de vapori, iar mai mari, pentru cele asociate numai în stare lichidă.

Tabelul 72. **Verificarea regulii lui Trouton**

Substanţa	ΔH_v, cal	T, °K	$\Delta H_v/T_{exp}$	$\Delta H_v/T_{calc}$
HCl	3 890	188,1	20,7	20,19
NH_3	5 560	239,8	23,00	20,5
C_4H_4	7 350	353	20,8	21,4
C_2H_5OH	9 550	351,5	27,2	21,4
H_2O	9 710	371,1	26,0	21,5
HCOOH	5 550	374	14,8	21,5
CH_3COOH	5 830	391,2	14,9	21,6

Ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ posedă o structură în straturi (fig. 153) în care legăturile dintre două straturi sînt determinate numai de legături de hidrogen între moleculele de apă şi oxiionii respectivi. Cînd ghipsul clivează, acele legături de hidrogen se rup. Această structură determinată de legăturile de hidrogen este în acord cu anizotropia dilatării termice, care este mult mai mare pe o direcţie perpendiculară pe plan decît paralelă cu straturile respective.

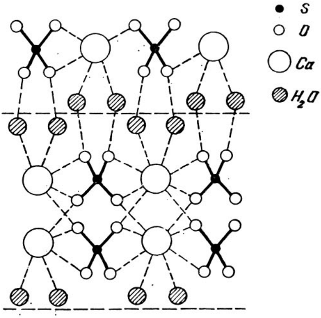
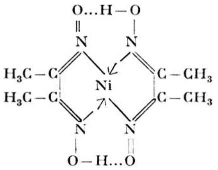


Fig. 153

Prin legătura de hidrogen se explică şi alte proprietăţi. În cazul unor compuşi ortodisubstituiţi ca acid salicilic, *o*-nitrofenol, se formează prin legătură de hidrogen un ciclu nou. Fenomenul se numeşte *chelare*

(*chele* = cleşte de crab). Unii complecşi cu liganzi bidentaţi sînt chelaţi. Se citează nichel-dimetilglioxima:



Formarea compuşilor chelatici influenţează solubilitatea, culoarea, punctele de fierbere şi de topire, aciditatea şi bazicitatea acestor compuşi. De exemplu, solubilitatea unor derivaţi care dau naştere unui chelat prin punte de hidrogen este mai mică decît a aceluiaşi compus *meta* sau *para*, deoarece legăturile de hidrogen sînt angajate în interiorul moleculei şi nu mai sînt disponibile spre exterior.

LEGĂTURA PRIN FORŢE VAN DER WAALS

Există un alt tip de forţe de atracţie sau respingere, mult mai slabe decît cele de mai sus. Aceste forţe se exercită între molecule (intermoleculare). Ele nu duc la o legătură de tipul celor de mai sus şi se numesc forţe van der Waals. Energia unei astfel de legături este de circa 1 kcal/mol. Intervenţia acestor forţe determină căldura de evaporare, tensiunea superficială etc. Forţele care acţionează între atomi sau molecule neutre scad exponenţial cu distanţa r. La o distanţă de 3–6 Å, în funcţie de dimensiunile învelişului electronic, nu mai au practic nici un rol. La asemenea distanţe mai apar forţe intermoleculare sau interatomice de atracţie care scad cu distanţa după legea $f = \frac{C}{r^7}$ unde C este constantă.

Acest tip de forţe au fost observate la gazele reale care se abat de la legile gazelor perfecte, cauză pentru care van der Waals a introdus în ecuaţia sa o presiune suplimentară $\frac{a}{v^2}$ şi o corecţie de volum b. De aici derivă denumirea de forţe van der Waals date forţelor intermoleculare.

Se deosebesc trei tipuri de forţe van der Waals.

1. Atracţia electrostatică între momentele de dipol permanent ale unor molecule. Efectul de atracţie şi orientare a moleculelor care posedă un dipol permanent se numeşte *efect W. H. Keesom* (1912–1922).

2. Forțe de atracție care se datoresc polarizării moleculelor al căror înveliș electronic este perturbat de cîmpul electric al moleculelor cu momente de dipol electric permanent. Efectul de polarizare adică de creare de dipoli induși se numește *efect inductiv* sau *efect P. Debye* (1920, 1921).

3. Efectul de dispersie (F. London — 1930) sau forțele de dispersie.

Mai există forțe de respingere intramoleculare, care se explică în mod analog forțelor de rezonanță de respingere în cazul apropierii a doi atomi de hidrogen care nu pot forma o legătură chimică. Aceste forțe sînt cauza fenomenelor denumite împiedicare sterică. Forțele de repulsie intermoleculare rezultă din suprapunerea straturilor electronice și echilibrează forțele de atracție intermoleculare.

Pentru a ține seamă de acestea Mie a introdus în expresia energiei potențiale de interacțiune un termen pozitiv:

$$E_{pot} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \tag{108}$$

unde n este un număr cuprins între 9 și 12, iar A și B sînt constante.

Alți autori iau o expresie exponențială pentru termenul repulsiv Ce^{-ar}. Ambele expresii indică o variație rapidă a respingerilor cu distanța r.

Atracția dipol-dipol. Pentru a calcula energia eliberată prin apropierea a doi ioni sau molecule dipolare, adică energia necesară spre a obține disocierea lor, se admite că interacțiunea are loc între două molecule identice cu momentul de dipol format de sarcinile $-e$ și $+e$ la distanța d, adică $\mu = ed$. Se consideră cazurile în care acestea au o simetrie sferică sau simetrie alungită.

a. Avînd o simetrie sferică și o dispoziție ca în fig. 154, *a* energia potențială este:

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{a} - \frac{e^2}{a-d} - \frac{e^2}{a+d} = 2e^2\left[\frac{1}{a} - \frac{a}{(a^2-d^2)}\right] = -\frac{2e^2d^2}{a\,(a^2-d^2)} =$$
$$= -\frac{2\mu^2}{a\,(a^2-d^2)} \approx -\frac{2\mu^2}{a^3} \tag{109}$$

Aici s-a neglijat distanța dintre centrele sarcinilor dipolului în raport cu a. Deci, energia eliberată prin apropierea dipolilor este $-\frac{2\mu^2}{a^3}$, pe cînd energia necesară disocierii este $\frac{2\mu^2}{a^3}$.

b. Cînd moleculele au o simetrie alungită ele se aranjează într-un mod astatic (fig. 154, *b*), energia potențială este:

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{\sqrt{a^2+d^2}} - \frac{2e^2}{a} = -2e^2\left[\frac{1}{a} - \frac{1}{\sqrt{a^2+d^2}}\right] = -\frac{2e^2}{a}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{1+d^2/a^2}}\right] \approx -\frac{2e^2}{a}\left[1 - \frac{1}{\left(1+\frac{d^2}{2a^2}\right)}\right] = -\frac{2e^2}{a}\left[\frac{d^2}{2a^2+d^2}\right] \approx$$

$$\approx -\frac{e^2d^2}{a^3} = -\frac{\mu^2}{a^3} \tag{110}$$

În relația (110) s-a operat o dezvoltare în serie de tipul $(1+a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \ldots$

Din interacțiunea a doi dipoli permanenți rezultă un termen $\Delta E = \frac{\mu^2}{a^3}$, multiplicat cu o funcție de orientare f care este egală cu ± 2 pentru o formă sferică a dipolilor și cu ± 1 cînd are loc un aranjament astatic. Semnul + sau − se referă la o repulsie sau o atracție și reflectă dispoziția sarcinilor dipolilor.

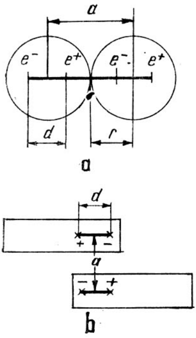


Fig. 154

Formulele de mai sus sînt valabile pentru interacțiunea unor dipoli permanenți, fără alte acțiuni. În realitate orientarea dipolilor este în permanență deranjată de agitația termică. Trebuie să existe însă, o orientare, din punct de vedere energetic cea mai favorabilă, fiindcă în medie avem a face cu o atracție. Această orientare satisface statistica lui L. Boltzmann; cu alte cuvinte, funcția de orientare de mai sus este de tipul $f = e^{-\Delta E/kT}$. Factorul acesta este probabilitatea relativă ca un sistem cu energia ΔE să fie în echilibru cu mediul care îl înconjoară la temperatura T. Dezvoltînd acest factor după formula:

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

se obține $e^{-\Delta E/kT} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 - \ldots$

și admițînd faptul că $\Delta E \ll kT$, se obține $f = 1 - \frac{\Delta E}{kT}$. Al doilea termen dă abaterea în raport cu distribuția uniformă de la cazurile atractive

şi repulsive din care rezultă o atracţie, indicată şi de semnul minus. Se deduce că *energia Keesom* sau *energia potenţială de orientare* a dipolilor este proporţională cu $-\frac{\mu^2}{a^3}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ adică :

$$E_{pot,o} = -\frac{2\mu^4}{3a^6\,kT} \tag{111}$$

Factorul $\frac{2}{3}$ apare numai atunci cînd se ţine seama de toate direcţiile de orientare.

Efectul inductiv. P. Debye (1920, 1921) a adăugat o energie de interacţiune care rezultă din atracţia dintre un dipol şi momentele induse de acest dipol în moleculele vecine. Formarea unui dipol indus este un proces de separare a sarcinilor. Energia potenţială a două sarcini contrare într-un cîmp electric (fig. 155) este :

$$E_{pot} = e_0\varphi_2 - e_0\varphi_1 \tag{112}$$

unde φ_2 şi φ_1 sînt valorile potenţialelor în punctele respective ale sarcinilor. În locul acestei expresii se poate scrie :

$$E_{pot} = \frac{e_0 d\ \cos\theta\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{d\ \cos\theta} = e_0 d\cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \mu\cos\theta E = -\overline{\mu}E \tag{113}$$

Aceasta cînd se consideră cîmpul E în direcţia axei x. Dacă se măreşte valoarea cîmpului cu dE se obţine pentru energia potenţială :

$$\mathrm{d}E_{pot} = -\overline{\mu}\mathrm{d}E = -\alpha E\mathrm{d}E \tag{114}$$

În relaţia (114) s-a ţinut seama de $\overline{\mu} = \alpha E$, unde α este polarizabilitatea.

Dacă valoarea cîmpului variază de la 0 pînă la E rezultă energia necesară creării dipolului :

$$\int \mathrm{d}E_{pot} = E_{pot} = -\alpha\int_0^E E\,\mathrm{d}E = -\frac{\alpha}{2}E^2 \tag{115}$$

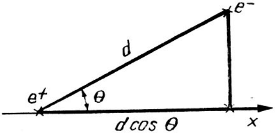


Fig. 155

La distanţa r, dipolul creează un cîmp $E = \frac{\mu}{r^3}$. Deci, energia potenţială este proporţională cu $\frac{\alpha\mu^2}{r^6}$. Are loc totdeauna o atracţie. Orientarea reciprocă nu are importanţă dacă α nu depinde de direcţie.

Un factor numeric se obţine ţinînd seamă de faptul că molecula 1 acţionează asupra moleculei 2 şi invers, ceea ce face să dispară 2 din relaţia (115) şi luînd valoarea medie a lui E^2 în raport cu unghiurile γ ale dipolului permanent şi linia ce leagă cele două molecule. Această valoare medie se obţine uşor descompunînd cîmpul după direcţia care leagă cele două molecule şi direcţia perpendiculară.

În acest caz se poate scrie:

$$E^2 = \frac{\mu^2}{r^6}(4\ \cos^2\gamma + \sin^2\gamma) = \frac{\mu^2}{r^6}(1+3\ \cos^2\gamma) \tag{116}$$

Valoarea medie a lui $\cos^2\gamma$ este 1/3. Prin urmare:

$$E^2 = \frac{2\,\mu^2}{r^6}\ \text{de unde:}$$

$$E_{pot,i} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \tag{117}$$

Aceasta este energia de interacţiune rezultată din atracţia între un dipol permanent şi momentele induse de acest dipol în moleculele vecine, calculată de P. Debye (1920—1921) şi numită *efect de inducţie.*

Căldura de vaporizare a apei care trebuie să fie o măsură a unor forţe dipol-dipol şi dipol indus se calculează în modul următor. Admiţînd că dipolii care se asociază au simetrie sferică, ei nu păstrează exact valoarea p în molecula izolată, ci se întăresc reciproc; apare un dipol indus p', deci dipolul iniţial devine $p + p'$. Se presupune că are loc o asociere liniară. Cînd un sistem electric deformabil se găseşte într-un cîmp E, cîştigă un moment de dipol indus p'_x, care (α fiind polarizabilitatea şi x distanţa dintre sarcini) este:

$$p'_x = \alpha E = ex \tag{118}$$

Cîmpul variază la apropierea dipolilor celor două molecule care se asociază. Lucrul necesar separării sarcinilor într-o moleculă este:

$$L = \int_0^d E\mathrm{d}\,(ex) = \int_0^d \frac{e^2x}{\alpha}\,\mathrm{d}x = \frac{e^2d^2}{2\alpha} = \frac{p'^2}{2\alpha} \tag{119}$$

În cazul asocierii a două molecule, acesta este:

$$L = \frac{2p'^2}{2\alpha} = \frac{p'^2}{\alpha} \tag{120}$$

Deci, în cazul moleculelor cu simetrie sferică, energia eliberată prin asocierea lor este:

$$\varepsilon = \frac{2(p + p')^2}{a^3} - \frac{p'^2}{\alpha} \tag{121}$$

unde a este distanţa dintre centrele dipolilor.

Poziția de echilibru corespunde maximului de energie eliberată, deci :

$$\frac{d\varepsilon}{dp'} = \frac{4(p + p')}{a^3} - \frac{2p'}{\alpha} = 0 \tag{122}$$

de unde $p' = \frac{2p\alpha}{a^3 - 2\alpha}$ și $p + p' = \frac{pa^3}{a^3 - 2\alpha}$. Introducînd în ecuația (121) valorile obținute, rezultă :

$$\varepsilon = \frac{2p^2a^6}{a^3(a^3 - 2\alpha)^2} - \frac{4p^2\alpha^2}{(a^3 - 2\alpha)^2} = \frac{2p^2}{a^3 - 2\alpha} \tag{123}$$

Această energie pentru asocierea apei, cu $a \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Å, $\alpha = 1{,}48 \cdot 10^{-24}$ și $p = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$, devine :

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-36}}{5 \cdot 10^{-24}} = 1{,}4 \cdot 10^{-12} \text{ erg pe grupă } (H_2O)_2.$$

Raportată la molecula-gram și exprimată în calorii, se obține : $\varepsilon_{(H_2O)_2} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{4{,}18 \cdot 10^7} = 2 \cdot 10^4$ cal sau 10^4 cal pe o moleculă asociată cu alta. Valoarea aceasta este mai mare decît cea experimentală ($9{,}6 \cdot 10^3$ cal).

Admițînd o asociere astatică a moleculelor, energia eliberată la asociere sau inversul ei, adică cea necesară la disociere este :

$$\varepsilon' = \frac{(p + p')^2}{a^3} - \frac{p'^2}{\alpha} \tag{124}$$

Și în acest caz, la echilibru se obține :

$$\frac{d\varepsilon'}{dp'} = \frac{2\,(p+p')}{a^3} - \frac{2p'}{\alpha} = 0\,;\; p' = \frac{p\alpha}{a^3 - \alpha}\,;$$

$$p + p' = \frac{pa^3}{a^3 - \alpha} \text{ de unde}$$

$$\varepsilon' = \frac{p^2a^3}{(a^3 - \alpha)^2} - \frac{p^2\alpha}{(a^3 - \alpha)^2} = \frac{p^2}{(a^3 - \alpha)} \tag{125}$$

şi deci

$$\varepsilon'_{(H_2O)_2} = \frac{1}{2} \quad \varepsilon_{(H_2O)_2} \cdot \frac{a^3 - 2\alpha}{a^3 - \alpha} \approx 7{,}7 \cdot 10^3 \text{ cal.}$$

Concordanţa bună cu valoarea experimentală este o dovadă că interacţiunea acestor molecule se poate explica prin interacţiuni dipol-dipol şi dipol-indus. Asocierea scade pe măsură ce cresc dimensiunile ionilor (a) şi creşte pe măsură ce creşte deformabilitatea α.

Agitaţia termică se opune asocierii, pe cînd scăderea temperaturii ca şi creşterea presiunii o favorizează. Determinarea masei moleculare aparente la diferite temperaturi şi comparaţia cu masa moleculară simplă reflectă procesele de asociere (tabelul 73).

Tabelul 73. **Mase moleculare aparente**

Compusul	Masa moleculară simplă	Masa moleculară aparentă	Temperatura °C
CuCl	99,06	200	1560
$AlCl_3$	133,48	286—254	209—440
P_2O_3	110,1	224—225	132—154
CH_3COOH	60,0	100,6—70,8	120—180

Relaţiile lui R. Eötvös — W. Ramsay (1886), P. Walden, A. J. Batschinski (1913), G. G. Longinescu dau indicaţii asupra gradului de asociere.

Forţele de dispersie London. Starea lichidă nu se poate imagina fără admiterea unor forţe de atracţie. Atomilor gazelor nobile nu li se putea atribui un moment de dipol şi nici chiar de cuadrupol din cauza simetriei lor mari. În acest caz, efectele electrostatice clasice nu pot explica apariţia unei interacţiuni şi lichefierea lor. Mecanica cuantică a descoperit alt tip de interacţiune moleculară, numită *interacţiune de dispersie*. Forţele de dispersie, spre deosebire de interacţiunea clasică a dipolilor, sînt aditive. Prin aditivitate se înţelege că o moleculă atrage toate moleculele vecine şi ca în cazul unei molecule complicate se însumează acţiunile atomilor componenţi.

O imagine sugestivă, calitativă, a forţelor de dispersie se poate obţine înlocuind atomul sau molecula printr-un model de oscilatori electronici, adică de dipoli care oscilează periodic foarte rapid. Aceşti dipoli se formează dacă un număr de orbite electronice se deplasează rapid faţă de nucleu, molecula sau atomul devine un dipol temporar. Ca urmare a oscilaţiilor de zero cu energia $\frac{h\nu_0}{2}$ care nu dispare sub nici o con-

diție, apare un moment de dipol care variază foarte repede. Dacă a-ceste momente se găsesc într-o anumită fază, între acești oscilatori apare o atracție.

Se scrie energia potențială de interacțiune a doi dipoli (fig. 156) cu sarcina e, lungimea x_1 și x_2 și distanța r între două din sarcinile de același fel:

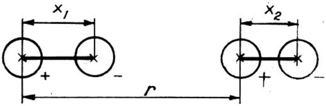


Fig. 156

$$E_{pot,12} = -\frac{e^2}{r-x_1} - \frac{e^2}{r+x_2} + \frac{e^2}{r+x_2-x_1} + \frac{e^2}{r} =$$

$$= \frac{e^2}{r}\left[-\frac{1}{1-\frac{x_1}{r}} - \frac{1}{1+\frac{x_2}{r}} + \frac{1}{1+\frac{x_2-x_1}{r}} + 1\right] = \quad (126)$$

$$= -\frac{2\,e^2x_1x_2}{r^3}$$

în care s-a ținut seama de dezvoltarea:

$$\frac{1}{1+\frac{a}{r}} = \left(1+\frac{a}{r}\right)^{-1} = 1 - \frac{a}{r} + \frac{a^2}{r^2} \cdots$$

pînă la al treilea termen. Se admite că în dipol apar oscilații armonice simple, care în absența unei interacțiuni între dipoli posedă fiecare frecvența:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} \quad (127)$$

unde f este constanta forței cvasielastice la ambii dipoli întrucît ei sînt identici și m — masa lor. Deplasarea sarcinilor în primul oscilator produce o forță cvasielastică $-fx_1$, iar deplasarea sarcinilor în al doilea oscilator, o forță cvasielectrică $-fx_2$. Însă, ca urmare a legăturii dintre oscilatori, variația momentului de dipol în primul oscilator, produce o forță suplimentară în cel de al doilea, și invers. Aceste forțe suplimentare F_{12} și F_{21} se pot calcula cunoscînd energia de interacțiune $E_{pot,12}$; deci:

$$F_{12} = -\frac{\partial E_{pot,12}}{\partial x_1} = \frac{2e^2x_2}{r_3}; \quad F_{21} = -\frac{\partial E_{pot,12}}{\partial x_2} = \frac{2e^2x_1}{r^3} \tag{128}$$

unde se notează $K = 2e^2/r^3$. În aceste condiții, ecuațiile de mișcare ale celor doi oscilatori sînt :

$$\ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 - \frac{K}{m} x_2 = 0 \text{ şi } \ddot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 - \frac{K}{m} x_1 = 0 \tag{129}$$

unde $m\omega_0^2 x_1 = 4\pi^2 m \nu_0^2 x_1 = f x_1$, adică forța cvasielastică care acționează în primul oscilator. Ca oscilația celor doi oscilatori să fie simplă, ea trebuie să se efectueze cu o forță comună, deci soluțiile sînt de forma :

$$x_1 = A \exp(i\omega t) \text{ şi } x_2 = B \exp(i\omega t) \tag{130}$$

Substituind în relația (129) se obține sistemul liniar și omogen :

$$\begin{aligned} A(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{K}{m} B &= 0 \\ -\frac{K}{m} A + (\omega_0^2 - \omega^2) B &= 0 \end{aligned} \tag{131}$$

Pentru a avea soluții diferite de zero trebuie ca determinantul :

$$\begin{vmatrix} (\omega_0^2 - \omega^2) & -\frac{K}{m} \\ -\frac{K}{m} & (\omega_0^2 - \omega^2) \end{vmatrix} = 0 \tag{132}$$

să fie zero.
Acesta furnizează două valori pentru pulsația celor doi oscilatori care interacționează :

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{K}{m}} \tag{133}$$

Din mecanica cuantică se știe că energia oscilatorilor se poate exprima în modul următor :

$$E_{n+} = h\nu_+ \left(n_+ + \frac{1}{2}\right); \; E_{n-} = h\nu_- \left(n_- + \frac{1}{2}\right) \tag{134}$$

Energia totală a sistemului va fi :

$$E_{n+} + E_{n-} = h\nu_+ \left(n_+ + \frac{1}{2}\right) + h\nu_- \left(n_- + \frac{1}{2}\right) \tag{135}$$

Înlocuind în relația (133) pulsațiile prin frecvența $\omega = 2\pi\nu$ și explicitînd pe K se obține:

$$\nu_+ = \nu_0\left(1 - \frac{2e^2}{r^3 f}\right)^{1/2} \tag{136}$$

$$\nu_- = \nu_0\left(1 + \frac{2e^2}{r^3 f}\right)^{1/2}$$

Dezvoltînd după formula $(1 + a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \cdots$, oprindu-se la termenul al treilea și ordonînd termenii, după înlocuire în relația (135) se obține:

$$E = E_{n+} + E_{n-} = h\nu_0\left[(n_+ + n_- + 1) + \frac{e^2}{r^3 f}(n_- - n_+) - \right.$$

$$\left. - \frac{e^4}{2r^6 f^2}(n_- + n_+ + 1)\right] \tag{137}$$

Cînd ambii oscilatori se găsesc în stare fundamentală (posedă numai energia de zero) $n_+ = n_- = 0$ se obține:

$$E = h\nu_0\left(1 - \frac{e^4}{2r^6 f^2}\right) = h\nu_0 - \frac{C}{r^6} \tag{138}$$

unde C este o constantă care se poate calcula din date optice și din valorile constantelor universale e și h. Semnul minus indică faptul că întotdeauna legătura este o atracție. Cu un calcul mai exact energia London devine:

$$E_L = -\frac{3}{4}\cdot\frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6} \text{ sau } E_L = -\frac{3}{4}\cdot\frac{I\alpha^2}{r^6} \tag{139}$$

unde $h\nu_0 = I$ este *potențialul de ionizare.*

În felul acesta se poate calcula anticipat energia interacțiunilor moleculare. Ca măsură a acestei energii poate servi lucrul mecanic care trebuie cheltuit pentru a elibera atomul sau molecula de legătura sa într-o rețea cristalină moleculară sau, cu alte cuvinte, căldura de sublimare. Valorile căldurii de sublimare (reduse la zero absolut) calculate pe baza formulei găsite, coincid cu cele determinate experimental (tabelul 74).

Tabelul 74. **Căldura de sublimare a unor gaze**

Substanța	Căldura de sublimare, kcal	
	Calculată	Determinată
Ne	0,47	0,59
N_2	1,64	1,86
Ar	2,08	2,03
CH_4	2,42	2,70

Relaţia de mai sus ia o formă puţin diferită cînd se ţine seama de interacţiunea mai multor oscilatori. Cu particule diferite nu va mai exista o frecvenţă unică ν_0 ca mai sus. Frecvenţa se poate calcula din variaţia indicelui de refracţie cu lungimea de undă, deci pornind de la dispersie, de unde numele interacţiunilor de mai sus. Alte expresii conţin potenţialele de ionizare, polarizabilitatea, numărul de electroni în stratul exterior (J. C. Slater, J. G. Kirkwood — 1931). Toate acestea conţin $1/r^6$, ce reflectă interacţiunea dipol-dipol. Cînd se iau în considerare interacţiuni dipol-cuadrupol, formulele conţin pe $1/r^8$ sau cea cuadrupol-cuadrupol pe $1/r^{10}$. Atracţia van der Waals este totdeauna prezentă. Legătura prin aceste forţe nu conduce la formarea unor specii chimice cu molecule stabile, din cauza energiei de legătură mici. Legătura van der Waals apare în hidraţii şi alcoolaţii organici, în combinaţiile eterului etilic, în clatraţii sau hidraţii gazelor, în compuşii ureei etc.

Compuşi de inserţie. Combinaţiile moleculare nestoechiometrice formate prin incluziunea moleculelor unei substanţe în golurile reţelei cristaline ale altei substanţe sau în golurile proprii ale altei molecule de dimensiuni mai mari se numesc *combinaţii interstiţiale* sau *de incluziune* sau de inserţie. Cînd cavităţile în care se plasează moleculele străine au forma unor canale, combinaţia se numeşte *aduct*. Cînd cavităţile au forma unor celule închise, combinaţia moleculară se numeşte *clatrat* (F. Cramer — 1954; R. M. Varner — 1956; G. Montel — 1955).

H. M. Powel (1948) a arătat că hidrochinona formează o reţea cu o cavitate complet închisă, în care trei molecule sînt legate prin legături de hidrogen. Cavitatea cu diametrul 4,2 Å poate prinde molecule de: SO_2, CO, CO_2, H_2S, HCl, N_2, Ar, O_2, Kr, Xe.

M. von Stackelberg (1949) a arătat că hidraţii gazelor posedă două structuri cubice analoge gheţii. În structura I, celula elementară este formată din 46 molecule de apă, care prezintă două cavităţi de 5,2 Å în diametru şi şase cavităţi de 9,9 Å în diametru. Fiecare cavitate este înconjurată de 20, respectiv 24 molecule de apă. Compoziţia hidraţilor gazelor în care moleculele mici ale acestora ocupă toate golurile mici din gheaţă este: $M \cdot 5{,}75\ H_2O$ ($M = CO_2$, SO_2, N_2O, NH_3, PH_3, H_2S, CH_4, Ar, Kr, Xe).

Dacă se ocupă numai golurile mari, formula corespunde la $M \cdot \frac{46}{6} H_2O = M \cdot 7{,}67\ H_2O$, ($M = CH_3Br$, Br_2). Aceste prevederi concordă cu datele experimentale.

În structura II a gheţii, celula elementară este formată din 136 molecule de apă cu opt cavităţi cu diametrul de 6,9 Å, ceea ce conduce la compoziţia $M \cdot 17\ H_2O$ ($M = C_2H_5I$, CH_3Cl, $CHCl_3$, CH_3I, $2\ H_2S$). Compuşii de mai sus sînt clatraţi. Moleculele de apă sînt legate prin legături de hidrogen, iar moleculele străine intrate în reţea, prin forţe van der

Waals. Stabilitatea acestor hidrați crește cu polarizabilitatea, ceea ce indică forțe London sau Debye. Numărul de coordinație mare infirmă, însă, forțele Debye și confirmă pe cele London.

În uree, care prezintă cavități lungi cu diametru de 5,2 Å, se pot însera mai mulți compuși (B e n g e n — 1940, S c h l e n k — 1949). Se formează aducți.

Culoarea albastră a iodului în prezența amidonului se datorește unor aducți. Moleculele de iod sînt dispuse liniar în canalele formate de spiralele moleculelor hidratului de carbon (R. S. S t e i n, R. E. R u n d l e — 1948; F. C r a m e r — 1956 etc.).

Cristalele Pd_2Br_4 $[As(CH_3)_3]_2$ sînt împachetate astfel, încît conțin spații goale pentru alte molecule prin care acestea pot migra spre suprafață. Acest cristal reține dioxanul ca un zeolit.

Există compuși nemoleculari în care se admit interacțiuni de tip London. De exemplu, HgKr, HgAr, Hg_2 care se obțin în descărcări în gaze și care au o energie de disociere foarte slabă (0,8 kcal/mol în HgKr).

Corelația între forțele van der Waals și proprietăți. Interacțiunile moleculare de tip van de Waals determină unele proprietăți ca : volatilitate, solubilitate, miscibilitate, plasticitate și tensiune superficială. În cristalul de clor Cl_2 nodurile rețelei sînt ocupate de molecule. Aici forțele de atracție van der Waals sînt contrabalansate de forțele de repulsie, rezultînd din întrepătrunderea straturilor electronice. Distanța de echilibru la care forțele de atracție egalează pe cele de repulsie reprezintă suma razelor van der Waals. Între două molecule în contact van der Waals există patru electroni :

:Cl:Cl: :Cl:Cl:

Deci raza van der Waals este mai mare decît raza covalentă, dar este de același ordin de mărime ca și razele ionice, deoarece în cristalele ionice, între doi ioni se întrepătrund tot patru electroni. Astfel, raza Cl^- este 1,81 Å. În cristalul $CdCl_2$, în care se găsește o rețea stratificată cu atomi de clor în contact van der Waals s-a determinat distanța de 3,76 Å între doi atomi de clor, deci puțin mai mare decît dublul (3,62 Å) razei ionice. Această observație este desigur calitativă și raza van der Waals (tabelul 75) este influențată de diferiți factori (orientarea contactului relativ la legăturile covalente).

Forma exterioară a unor molecule și ioni așa cum rezultă din razele van der Waals apare în fig. 157. Modul de aranjare al moleculelor în rețele moleculare, depinde, ca și în cazul legăturii ionice, de dimensiunile și forma moleculelor. Interacțiunile van der Waals nu sînt orientate în spațiu.

Dat fiind că energia forțelor van der Waals este mică, acestea se rup ușor. De exemplu, considerînd punctele de fierbere ale tri- și tetrahaloge-

nurilor de bor, aluminiu, siliciu, germaniu şi titan, se observă că acestea cresc de la fluoruri la ioduri (fig. 158). Aceasta rezultă direct din creşterea forţei de atracţie London, care este consecinţa creşterii termenului $\frac{\alpha}{d^3}$

Tabelul 75. **Raze van der Waals**

Elementul	Raza, Å	Elementul	Raza, Å	Elementul	Raza, Å
N	1,50	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

de la fluor la iod. Punctul de fierbere al AlF_3, foarte înalt în raport cu acela al clorurii, bromurii şi iodurii, decurg din faptul că AlF_3 posedă o reţea cristalină ionică, pe cînd celelalte halogenuri formează molecule Al_2X_6, cel puţin în stare lichidă sau gazoasă.

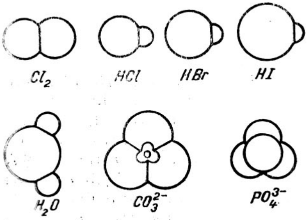


Fig. 157

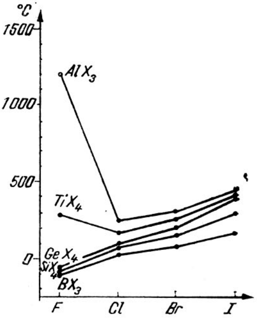


Fig. 158

În seria gazelor rare, căldura de evaporare şi punctul de fierbere cresc regulat cu masa atomică, paralel cu polarizabilitatea divizată prin volum $\frac{\alpha}{v}$ sau $\frac{\alpha}{d^3}$ mărime caracteristică în formula lui London.

Pentru a calcula căldura de sublimare, care în acest caz este egală cu energia de reţea, trebuie să se însumeze efectul London pentru întreaga

reţea. Dat fiind faptul că raza de acţiune a forţelor London este mică rezultatul este practic egal cu multiplicarea prin numărul celor mai apropiate sarcini (12 într-o împachetare compactă) împărţit prin doi, fiindcă fiecare atom este numărat de două ori. Datele asupra polarizabilităţii $\left(\text{pornind de la refracţia moleculară } \frac{4\pi N\alpha}{3}\right)$, a potenţialului de ionizare (pornind de la spectre) şi asupra distanţei r (pornind de la structura cristalină şi densitate) sînt cunoscute şi se poate efectua calculul. Trebuie introdusă şi energia de repulsie. Întrucît ea este nesigură, în tabelul 76

Tabelul 76. **Energia de reţea calculată după London**

Compusul	Energia de reţea, kcal/mol		Punctul de fierbere °K
	Calculat	Experimental	
He	—	—	4
Ne	0,47	0,59	27
Ar	1,92	2,03	76
Kr	3,17	2,80	121
Xe	—	—	174
N_2	1,64	1,86	77
O_2	1,69	2,06	90
CH_4	2,92	2,70	112
Cl_2	7,18	7,43	239

s-au dat numai valorile energiei de reţea, considerînd numai forţele de atracţie. Energia calculată este practic egală cu cea determinată, ceea ce indică o proporţionalitate între aceasta şi energia van der Waals la distanţe mici.

Viscozitatea şi rezistenţa la scurgere este direct legată de interacţiunile dintre molecule. Viscozitatea creşte şi volatilitatea scade cînd cresc dimensiunile moleculelor şi cînd creşte atracţia van der Waals pe moleculă. Gazele rare, foarte volatile sînt şi foarte mobile în stare lichidă.

Miscibilitatea reciprocă a lichidelor şi solubilitatea neelectroliţilor solizi sau gazoşi în lichide sînt determinate de interacţiunile van der Waals. Solubilitatea gazelor nepolare ca hidrogenul, oxigenul, azotul, halogenii depinde în primul rînd de forţele London. Ea creşte cu polarizabilitatea gazului sau a dizolvantului (tabelul 77).

Interacţiunile van der Waals determină clivajul unor cristale moleculare. În grafit, care posedă o structură în straturi, distanţa între atomii de carbon din interiorul stratului este 1,42 Å, pe cînd distanţa dintre straturi este 3,35 Å. Între aceste straturi se exercită forţe van der Waals

care se rup uşor şi straturile pot aluneca unul peste altul, de unde decurg proprietăţile de lubrifiant ale grafitului. Cristalizează în straturi cu forţe van der Waals între straturi : $CdCl_2$, CdI_2, MoS_2, WS_2, $CrCl_3$, BiI_3, HgI_2, $HgBr_2$ (fig. 159).

Tabelul 77. **Coeficientul de solubilitate al unor gaze**

Compusul	Polarizabilitatea	Dizolvantul		
		Apă, 0°C	Alcool etilic, 0°C	Acetonă
He	$0{,}202 \cdot 10^{-24}$ cm^3	0,117	0,599	0,684
Ne	0,392	0,179	0,857	1,15
Ar	1,629	0,414	6,54	8,09
Kr	2,460	0,888	—	—
Xe	4,000	1,94	—	—
Rn	5,419	4,84	211,2	254,9
Momentul de dipol al dizolvantului		1,84	1,70	2,85
Polarizabilitatea dizolvantului		1,48	5,29	6,59

Atomii de molibden ocupă centrul unei prisme trigonale formată de grupele S_2 ca laturi. Între aceste straturi se exercită forţe van der Waals.

Cît de slabe sînt forţele van der Waals se poate demonstra de exemplu, comparînd căldura de disociere a moleculei Cl_2, care este de 57 kcal/mol, cu căldura de sublimare care este 4—5 kcal/mol.

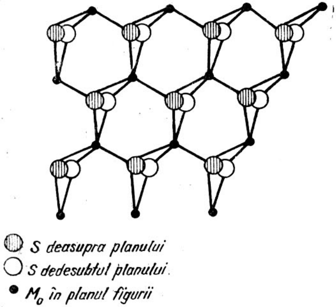


Fig. 159

LEGĂTURA METALICĂ

Metalele se caracterizează prin conductibilitate electrică şi termică mari, ductibilitate, maleabilitate, strălucire deosebită etc., calităţi care sînt cunoscute sub numele de *proprietăţi metalice*. Pentru a explica comportarea metalelor s-a admis existenţa unor electroni liberi în metale, fie că acestea sînt solide sau lichide, care traversează spaţiile dintre atomi (E. R i e c h e — 1898). Electronii liberi împiedică pre-

zența unui cîmp electric în metal : de aceea, orice diferență de potențial se anulează imediat ca urmare a deplasării electronilor. Paramagnetismul, feromagnetismul, emisia termoelectrică arată prezența electronilor liberi.

P. Drude (1900) a interpretat conductibilitatea electrică și termică printr-un fel de convecție a electronilor, aplicînd electronilor liberi din metale (considerați ca un gaz de electroni) teoria cinetică a gazelor și explicînd astfel legea lui G. H. Wiedemann și R. Franz, legea lui G. S. Ohm și în mod calitativ fenomenele termoelectrice.

H. A. Lorentz (1916) a aplicat gazului de electroni statistica clasică a lui Maxwell și a obținut un rezultat în mare dezacord cu teoria, întrucît se înlocuia coeficientul 3 cu 2 în relația lui Drude :

$$\frac{\lambda_{ter}}{\lambda_{el}} = 3\left(\frac{R}{eN}\right)^2 T \qquad (140)$$

care reprezintă raportul dintre conductibilitatea termică și cea electrică. Teoria clasică prevede pentru acest gaz o căldură molară de 3/2 R. Deci, dacă electronii liberi s-ar comporta ca un gaz monoatomic, căldura atomică a metalului ar trebui să fie mai mare cu 3/2 R decît valoarea dată de legea Dulong-Petit. Întrucît această lege se aplică atît conductorilor cît și izolatorilor, se dovedește că electronii nu contribuie la căldura atomică a metalelor. A. Sommerfeld (1927) a aplicat acestui gaz statistica lui Fermi-Dirac.

Considerațiile clasice oferă unele explicații. Astfel, în cristalul cubic centrat de litiu metalic, numărul de coordinație mare (12) indică o analogie cu rețelele ionice. Este evident faptul că rețeaua nu este covalentă fiindcă nu există suficienți electroni spre a se forma douăsprezece legături prin perechi de electroni. Conductibilitatea electrică mare se explică prin mobilitatea electronilor în rețea. Ductibilitatea și maleabilitatea se explică prin faptul că structurile compacte realizează cele mai multe plane care pot aluneca unele peste altele. Staniul alb cristalizează în sistemul tetragonal și este mai puțin conductibil decît alte metale. Staniul cenușiu cristalizează în rețea de tip diamant și este un solid nemetalic. O formulă bazată pe considerații electrostatice pentru energia de rețea dă rezultate satisfăcătoare.

Litiul metalic posedă configurația $1s^2\,2s$. Raza ionică a Li^+ $(1\,s^2)$ este mică (0,60 Å), ceea ce arată că electronii 1 *s* sînt puternic legați și nu vor fi perturbați de prezența altor atomi de litiu, mai ales că în rețea doi atomi se găsesc la distanța de 3,03 Å. Rămîne un singur electron de valență pe atom care conferă cristalului proprietățile metalice. Puterea de legătură a acestuia este slabă, dacă se ține seama că în molecula biatomică a litiului Li_2, distanța între atomi este 2,67 Å, față de distanța atomilor în rețea (3,03 Å). Deși legăturile metalice sînt slabe, totuși din cauza numărului mare al acestora, energia totală de legătură este 39 kcal/atom-g

în metal față de 13 kcal/atom-g în moleculă. Puterea de legătură a electronilor de valență este mult distribuită între legături.

Pare totuși dificil să se explice coeziunea metalelor printr-o atracție electrostatică între ioni de sarcini opuse, ca în cazul cristalelor ionice.

Legăturii metalice i se poate aplica atît metoda orbitalilor moleculari, cît și cea a legăturii de valență. Prima a fost aplicată de A. Sommerfeld, E. Fermi, F. Bloch, L. Brillouin după 1927, iar cea de a doua , de L. Pauling după 1938.

F. Bloch (1928) a admis că orbitalii electronilor de conducție ai unui metal sînt niște „orbitali moleculari" complet delocalizați. Pentru doi atomi A și B care formează o legătură covalentă orbitalul molecular este $\psi_A \pm \psi_B$. Ca rezultat al interacțiunii se formează două nivele energetice. Adăugînd încă un atom se vor obține trei orbitali cu trei nivele energetice. Pentru un cristal, nivelele energetice se vor transforma într-o bandă de energie în jurul nivelelor atomilor liberi. Benzile rămîn distincte, dacă atomii se găsesc la distanță mare și se confundă sau se încrucișează dacă atomii sînt apropiați. Apare ideea unor benzi de energie (hașurate în figura 160), care alternează cu zone interzise, benzi ce vor trebui ocupate cu electroni respectînd principiul lui Pauli.

Un grafic care compară nivelele energetice în atomul liber de sodiu cu cele din metalul sodiu este dat în fig. 160.

Cel mai simplu model admite că electronul se găsește într-o groapă de potențial cu pereți reflectori. Profunzimea gropii reflectată de energia potențială $E_{pot,o}$ este de circa 10 eV, adică foarte mare în raport cu agitația termică $RT = 0{,}6$ kcal/mol. Electronul este imaginat ca niște unde staționare cu noduri la capete (ceea ce înseamnă probabilitatea zero de a găsi electronul la capete, fig. 161, *a* și *b*). Lungimea de undă λ a acestora în groapa

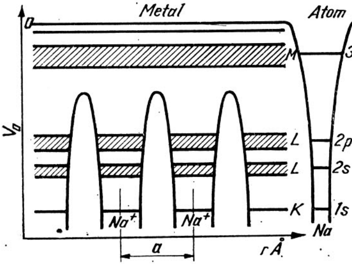


Fig. 160

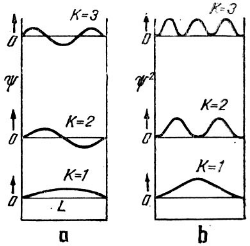


Fig. 161

de potențial este : $\frac{2L}{1}, \frac{2L}{2}, \ldots \frac{2L}{K}$.

Pentru alte lungimi de undă care au noduri în interiorul cutiei probabilitatea de a găsi particula în aceste noduri este egală cu zero (fig. 161, *b*). Lungimea L este asimilată cu dimensiunile unei bucăţi de metal echivalentă cu o cutie în care sînt închişi electronii. Energia fiecărei stări este :

$$E_{tot} = E_{pot} + \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2} = E_{pot} + \frac{h^2 K^2}{8mL^2} \tag{141}$$

în care E_{pot} este energia potenţială şi al doilea termen este energia cinetică :

$$\frac{1}{2}\, mv^2 = \frac{1}{2}\,\frac{h^2}{m}\,\frac{1}{\lambda^2}$$

Se ţine seama de relaţia :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Fiecare nivel este ocupat de doi electroni cu spin opus. Într-un metal cu n electroni de conducţie, jumătate din nivele sînt ocupate. Expresia energiei este o funcţie pătratică de $1/\lambda$, care reprezintă o semiparabolă.

Se admite o altă groapă de potenţial lîngă prima. Cei patru electroni ocupă, dacă este vorba de un metal alcalin, primul nivel din ambele gropi cu spinul antiparalel. Energia lor va fi :

$$E_{tot} = 4\left(E_{pot} + \frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{142}$$

Unind gropile, noua groapă cu lungimea $2L$, va avea un nivel inferior liber. Nivelul cel mai inferior în gropile separate $K = 1$ de lungime L, devine în acest caz $K = 2$ în cele reunite cu lungime $L' = 2L$. Energia celor patru electroni devine în groapa dublă :

$$E_{tot} = 2\left(E_{pot} + \frac{h}{32mL^2}\right) + 2\left(E_{pot} + \frac{h^2}{8mL^2}\right) = 4\left(E_{pot} + \frac{5}{2}\,\frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{143}$$

În această relaţie s-a ţinut seama că doi electroni ocupă un nivel $K = 1$ într-o groapă cu dimensiune $2L$ şi alţi doi electroni ocupă un nivel $K = 2$ într-o groapă cu dimensiunea $2L$. Din fig. 160, *a* se observă că, cu cît lungimea de undă scade energia nivelelor este mai mare şi invers. Altfel spus, cu cît groapa este mai largă cu atît energia cinetică este mai mică.

Prin acest început de „delocalizare" a electronului, energia cinetică scade cu $\frac{3}{2} \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$. Se înţelege prin delocalizare faptul că electronii aparţin la mai mulţi atomi.

Raţionamentul de mai sus se obţine şi cu ecuaţia lui Schrödinger monodimensională :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot})\,\psi = 0 \qquad (144)$$

unde E_{tot} este energia totală. Cu o soluţie de forma $\psi = A\sin 2\pi\frac{x}{\lambda}$ se obţine după derivarea lui ψ şi înlocuirea în relaţia (144) expresia :

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot}) \qquad (145)$$

Condiţiile la limită pentru un electron în groapa de potenţial sînt : $\psi = 0$ pentru $x = 0$ şi $\psi = 0$ pentru $\psi = \lambda$. Ele dau $\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi K}{L}$ unde K este un întreg diferit de zero, admiţînd ca mai sus că $\lambda = \frac{2L}{K}$.

Deci $\psi = A\sin\frac{\pi K x}{L}$ şi $E_{tot} = E_{pot} + \frac{h^2K^2}{8mL^2}$ (K întreg > 0). (146)

Se numeşte *nivel Fermi* E_f cel mai ridicat nivel de energie ocupat de electroni. Pentru un metal alcalin cu un singur electron liber înseamnă că $\frac{n}{2}$ nivele sînt ocupate. Deci, în acest caz, $K = \frac{n}{2}$. Energia nivelului Fermi pe atom este, în cazul monodimensional :

$$E_f = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n}{2L}\right)^2 \qquad (147)$$

sau în cazul tridimensional :

$$E_f = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} \qquad (148)$$

unde V este volumul atomic şi N numărul total de electroni.

Pentru o reţea cubică în care distanţa interatomică este $a = \frac{n}{L} = \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$, cele două formule nu diferă decît printr-un coeficient numeric. Diferenţa $E_{pot} - E_f$ este energia necesară pentru a aduce electronul de pe nivelul cel mai ridicat ocupat, la extremitatea superioară a gropii, energia pragului fotoelectric sau potenţialul de extracţie care defineşte emisia termică a electronilor din metale (tabelul 78).

Deoarece fundul gropii de potențial nu este plat, potențialul este periodic, cu perioada rețelei a:

$$E_{pot} = E_{pot,0} + E_{pot,1} \cos 2\pi \frac{x}{a} + E_{pot,2} \cos 2\pi \frac{2x}{a} + \dots \tag{149}$$

Tabelul 78. **Energia Fermi și potențialul de extracție al cîtorva elemente**

Elemente	Valența	E_f. calc. eV	$E_{pot\ calc}$ eV	$(E_{pot} - E_{f\ exp})$ fotoelectric eV	$(E_{pot} - E_{f\ exp})$ termoionic eV
Li	1	4,72	6,9	2,2	—
Na	1	3,12	5,0	1,9	—
K	1	2,14	3,9	1,8	—
Cu	1	7,04	11,1	4,1	4,3
Ag	1	5,51	10,2	4,7	4,1
Ca	2	4,67	7,9	3,2	3,0
Al	3	11,7	14,7	3,0	—

Între unda electronului și potențialul periodic există o relație de fază. Potențialul periodic perturbă mișcarea electronului. Primul termen din relația (149) reprezintă un potențial constant.

Se notează termenul perturbator cu:

$$E'_{pot} = \sum_{q=1}^{q=\infty} E_{pot,q} \cos 2\pi q \frac{x}{a} \tag{150}$$

unde q este un număr întreg și pozitiv.

În conformitate cu calculul perturbațiilor, energia devine: $W = W_0 + W'$, unde W_0 este energia fără perturbație cu $E_{pot} = E_{pot,0} =$ const. și W' este energia de perturbație:

$$W' = \int_0^L E'_{pot}\, \psi^2 \mathrm{d}x = A^2 \Sigma E_{pot,q} \int_0^L \sin^2 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{qx}{a} \mathrm{d}x \tag{151}$$

Fiecare termen de sub integrală devine:

$$\frac{1}{2}\left(1 - \cos 4\pi \frac{x}{\lambda}\right) \cos 2\pi \frac{qx}{a}$$

sau:

$$\frac{1}{2} \cos \frac{qx}{a} - \frac{1}{4}\left[\cos 2\pi x\left(\frac{2}{\lambda} + \frac{q}{a}\right) + \cos 2\pi x\left(\frac{2}{\lambda} - \frac{q}{a}\right)\right]$$

şi este diferit de zero prin integrare numai dacă :

$$\frac{2}{\lambda} + \frac{q}{a} = 0, \text{ deci } \lambda = \pm \frac{2a}{q} \text{ sau } \frac{2}{\lambda} = \pm \frac{q}{a} \tag{152}$$

În acest caz integrala dă valoarea 1 şi energia este $W_0 \pm A^2 \Sigma E_{pot,q}$. Perturbaţia lărgeşte zona interzisă dată în fig. 161, *a* de liniile nodurilor. Linia nodurilor se transformă într-o bandă sau zonă interzisă. Zonele sînt de două feluri : permise şi interzise. Lărgimea zonei interzise pentru un q dat devine $2A^2E_{pot,q}$ unde $E_{pot,q}$ este amplitudinea termenului cu perioada $\frac{a}{q}$. Pentru o reţea cubică, în locul ultimei relaţii rezultă :

$$\frac{2}{\lambda} \sin\alpha = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \tag{153}$$

care este condiţia lui W. H. Bragg (v. p. 449) :

$$2d \sin\alpha = n\lambda, \text{ fiindcă } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{154}$$

Aceste relaţii nu sînt neaşteptate, deoarece se ştie că relaţia lui W. H. Bragg determină reflexia razelor X şi deci trebuie să fie valabilă şi pentru electronii cu lungimea de undă λ. În relaţiile de mai sus θ este unghiul între fasciculul incident de raze X şi planul reticular, iar d este constanta de reţea.

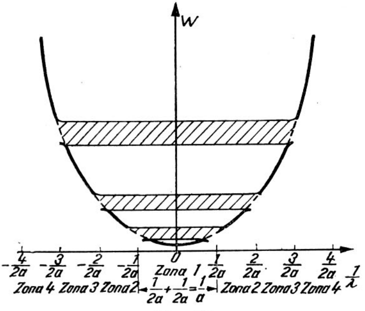


Fig. 162

O stare de energie interzisă, adică o undă electronică (definită ca direcţie şi lungime de undă) perturbată de reţea, corespunde faptului că aceeaşi undă este reflectată cînd vine din afară. Deci, direcţiile de difracţie ale razelor X dau indicaţii asupra zonelor de energie, pe cînd intensitatea razelor reflectate dă indicaţii asupra lărgimii zonelor interzise $E_{pot,q}$ prezentate haşurat în fig. 162.

Lărgimea primei zone cu q de mai sus, egal cu unitatea este $\frac{1}{a}$ cm^{-1} (fig. 162). Numărul de nivele variază în prima zonă cu $\frac{1}{\lambda}$ de la

$\lambda_{max} = 2\ L = 2\ Na$, unde N este numărul de atomi distanțați cu a pînă la $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2a}$ care este limita zonei. Luînd $\frac{1}{\lambda} = \frac{K}{2Na}$ unde K este un întreg crescător de la 1 la N, se vede că în prima zonă, pentru N atomii sînt N stări care se ocupă conform principiului lui Pauli. Valorile lui K sînt : $\left(-\frac{N}{2}\right)$, $\left(-\frac{N}{2} + 1\right) \ldots \left(\frac{N}{2} - 1\right)$, $\frac{N}{2}$ (afară de zero).

În spațiul cu trei dimensiuni, zonele, în locul segmentelor de dreaptă devin corpuri geometrice determinate de valorile a trei numere întregi h, k, l în loc de q. Ele formează poliedre în rețeaua reciprocă, ca și fețele unui cristal ce corespund acelorași h, k, l (zonele lui L. Brillouin).

Se numește *rețea reciprocă* o rețea convențional aleasă și construită cu vectorii $a^* = \frac{1}{a \sin \alpha}$, $b^* = \frac{1}{b \sin \beta}$ și $c^* = \frac{1}{c \sin \gamma}$ unde a, b, c și α, β, γ, sînt parametrii și unghiurile rețelelor reale (v. p. 441).

Într-un metal cubic, prima zonă este dată de $h = 1$, $k = 0$ și $l = 0$ sau 100 și 010, 001, $\bar{1}00$, $0\bar{1}0$, $00\bar{1}$ (v. p. 442) care determină 6 plane ce delimitează un cub cu latura $\frac{1}{a}$ și volumul $\left(\frac{1}{a}\right)^3$. Zona aceasta a lui Brillouin este locul punctelor $\frac{2 \sin\theta}{\lambda} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}$.

Densitatea stărilor este de 1 pe unitatea de volum reciproc. Deci, acest cub conține $\left(\frac{1}{a}\right)^3$ stări. Un cristal cubic simplu cu latura de 1 cm conține $\left(\frac{1}{a}\right)^3$ atomi. Există deci un număr de stări în zonă egal cu numărul de atomi. Fiecare stare poate fi ocupată cu doi electroni.

Dacă, de exemplu, reflexia pe planul 111 este prima reflexie intensă a razelor X, rezultă că un octaedru al rețelei reciproce conține stările situate dedesubtul primei zone de energie interzisă (acest fapt se verifică la cupru). Vîrfurile octaedrului sînt tăiate de planele cubului care formează zona următoare 200.

Înscriind o sferă în octaedrul rețelei reciproce, aceasta are volumul $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{2a}\sqrt{3}\right)^3$ adică $\frac{2{,}72}{a^3}$. Cu doi electroni pe nivel se pot plasa în această zonă $\frac{5{,}44}{a^3}$ electroni. Cu o rețea cu fețe centrate, ca a cuprului, rezultă patru atomi pe celulă (v. p. 456) deci la fel patru electroni pentru un metal monovalent. Din $\frac{4}{3}$ atomi și electroni pentru 1 cm^3 de metal, vor exista deci numai 4/5,44 stări ocupate. Deci în această zonă

sînt posibili 1,36 electroni pe atom. Înlocuind cuprul cu zinc, care aduce doi electroni pe atom, acesta nu se poate dizolva în cupru decît pînă la 36 %. Aluminiul care aduce trei electroni pe atom nu se poate dizolva în cupru decît 18 %. În acest fel se ocupă cu electroni toate stările.

Cînd se ocupă toate nivelele cu dubleţi pînă la o zonă interzisă, materialul este un izolator. Un conductor trebuie să conţină o bandă incomplet ocupată. Dacă zona interzisă este largă faţă de energia termică, practic nici un electron nu va putea atinge nivelele deasupra ei.

Într-un element monovalent jumătate din nivelele primei zone sînt ocupate. În acest caz el este un conductor. Pentru un element divalent o bandă completă este ocupată; acesta este un izolator ce corespunde la o moleculă liniară —M—M—M— cu legături prin perechi. Acesta este cazul sulfului, selenului şi telurului (fig. 163). În figură F reprezintă energia nivelului Fermi.

În cazul conductorului, stabilind un cîmp electric, energia electronilor creşte. Aceştia trec pe nivelele superioare ale benzii. Totodată se schimbă distribuţia electronilor şi mişcîndu-se în direcţia cîmpului dau naştere la un curent. În cazul unui izolator, electronii se mişcă în toate direcţiile, nu se poate stabili un flux efectiv în direcţia cîmpului, banda este plină, nu se poate schimba distribuţia electronilor şi curentul nu trece. Cu o cantitate de energie foarte mare ei pot fi trecuţi în următoarea bandă care devine acum banda de conductibilitate, iar tensiunea respectivă este tensiunea de ruptură a dielectricilor.

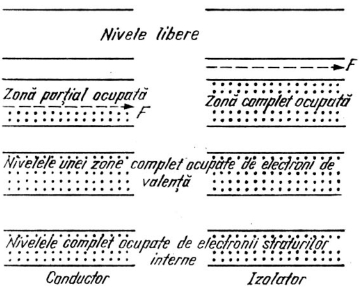


Fig. 163

Suprafeţele de energie egală nu sînt sferice şi în timp ce se ocupă cu electroni ultimele nivele ale unei benzi, aceştia deja au luat loc în banda a doua. Are loc o amestecare a zonelor sau a benzilor de energie. Acesta este cazul în metalele alcalino-pămîntoase; de aceea, aceştia sînt conductori deşi mai slabi decît metalele alcaline şi nu sînt izolatori.

Teoria zonelor este aplicabilă şi semiconductorilor.

Semiconductorii a căror conductibilitate se explică prin distanţa mică între banda de valenţă şi cea de conducţie se numesc *intrinseci*. Semiconductori a căror conductibilitate se explică prin intermediul impurităţilor sau al golurilor dintre cele două benzi se numesc *extrinseci*.

În tabelul 79 se dă energia E care separă banda de valență BV (plină) de cea de conductibilitate BC (goală) pentru unii compuși.

Semiconductorii intrinseci, substanțe pure (grafit perpendicular pe axa C), posedă o conductibilitate intrinsecă (fig. 164, *a*) care ia naștere prin transfer de electroni din banda completă în cea de conducție superioară, care sînt separate de energia E mică.

Semiconductorii extrinseci de tip *n* (fig. 164, *c*) au un exces de electroni în nivelele impurităților (nivel donor) care pot trece în banda de

Tabelul 79. **Lărgimea benzii interzise**

Compusul	E, eV
Diamant	6,00
Ge	0,70
ZnO	2,20
PbS	0,35
InAs	0,33
InSb	0,18

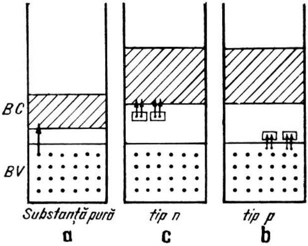


Fig. 164

conductibilitate următoare, pe cînd semiconductorii extrinseci de tip *p* (fig. 164, *b*) posedă nivele ale impurităților ce pot fi ocupate (nivel acceptor) de electroni din banda completă.

Distanța dintre nivelele impurităților (donori de electroni: P, As, Sb) și banda de conductibilitate este 0,04 eV pentru Si și 0,012 eV pentru Ge (semiconductori de tip *n*).

Distanțele între nivelele impurităților (acceptori de electroni: B, In) și banda de valență în semiconductorii de tip *p* sînt pentru siliciu 0,045 eV cînd impuritățile sînt de bor și 0,16 eV cînd impuritățile sînt de indiu, iar pentru germaniu 0,010 eV (B, In).

În semiconductori cum sînt ZnO, CuO etc., cu benzi pline, conductibilitatea apare numai prin creșterea numărului de electroni (tip *n*) sau prin descreșterea numărului de electroni cu apariția unor goluri pozitive în benzile pline (tip *p*; J. J. F r e n k e l). Un loc ce poate fi ocupat de un electron se numește *gol*. Golul este pozitiv cînd locul a fost părăsit de un electron.

În cazul unei mici deviații de la raportul stoechiometric al unei substanțe se obține o variație a numărului de electroni. În $Cu_{1,99}O$ rezistența este o milionime din cea a Cu_2O. Deci conductibilitatea este mult mai mare în compusul nestoechiometric. Pentru 1000 atomi de oxigen există 1980 Cu^+, 10 Cu^{2+} și 10 goluri (locuri libere) în rețeaua ionilor Cu^+. Acești ioni Cu^{2+} sînt în număr egal cu cel al electronilor care lipsesc în banda

inițial completă (tip p). Conductibilitatea se explică prin trecerea unui electron de la ionul Cu^+ la ionul Cu^{2+}. Golul se deplasează în sens invers. Conductibilitatea crește cu presiunea oxigenului, deoarece deficitul electronic crește.

Conductibilitatea semiconductorilor crește cu temperatura, deoarece crește rapid numărul de electroni în stări de energie ridicată, ceea ce compensează scăderea mobilității electronilor în rețea datorită creșterii vibrațiilor.

În telur și seleniu, banda ultimă de electroni nu este complet ocupată cu electroni și prin ridicarea temperaturii conductibilitatea lor crește.

Teoria zonelor explică proprietățile magnetice ale metalelor. De exemplu, cuprul are configurația $3d^{10}$ $4s$ și nichelului $3d^8 4s^2$ sau $3d^9 4s$. Nivelele interioare nu sînt afectate de prezența altor atomi. Legătura metalică se datorește electronilor $4s$ și $3d$, fiindcă electronii $3d$ au o mare putere de acoperire. N. F. Mott și H. Jones (1936) au emis ipoteza că electronii $3d$ și $4s$ formează benzi separate. Se înscrie într-un sistem de coordonate $N(E) - E$, numărul de nivele energetice $N(E)$ dE pe atom, celulă elementară sau unitate de volum, care se găsește între E și $E + dE$. În cazul cuprului, banda $3d$ este complet ocupată și jumătate din banda $4s$, deci cuprul se comportă ca un metal monovalent

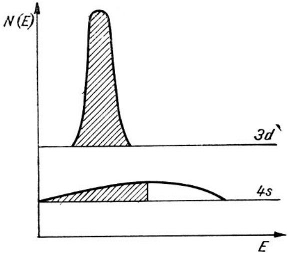


Fig. 165

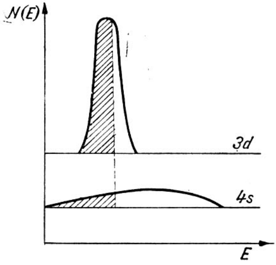


Fig. 166

(fig. 165), pe cînd în cazul nichelului calculul explicit arată că circa 9,4 electroni se găsesc în banda $3d$ (cu un gol de 0,6 electroni) și 0,6 electroni se găsesc în banda $4s$ (fig. 166).

În cazul cuprului, electronii $3d^{10}$ dau moment magnetic rezultant nul. Pentru nichel, grupul incomplet $3d^{9.4}$ indică faptul că unei fracțiuni de 0,6 atomi de nichel îi va lipsi un electron d, momentul de saturație va trebui să fie 0,6 μ_B pe atom în acord cu datele experimentale.

Raportul număr de electroni pe număr de atomi, este determinant pentru proprietăţile unor aliaje. Şi în acest caz, teoria asupra unor benzi cu electroni are rolul principal. Aliajul de cupru şi zinc poartă numele de alamă. W. Hume-Rothery a stabilit că aliajele tip alamă β conţin raportul între numărul de electroni şi numărul de atomi 21/14, cele de tip alamă γ raportul 21/13 şi cele de tip alamă ε raportul 21/12.

Cuprul dizolvă zincul în proporţie de 38,4%. Cuprul dizolvă elementele aluminiu şi galiu în proporţie de 20,3%, siliciul 14,0% şi germaniul 12%. Fiindcă, de exemplu, dizolvarea zincului în cupru ridică numărul de electroni cu unu, ele se amestecă în raportul 1 :1, pe cînd dacă se dizolvă aluminiu, galiu, indiu în cupru, acestea ridică raportul de electroni cu doi, deci se dizolvă în raportul 1/2, siliciul şi germaniul în raportul 1/3, pe cînd antimoniul în raportul 1/4. În toate aceste cazuri, concentraţia electronilor pe atom este o constantă de circa 1,40.

În cupru banda permisă, de dedesubtul primei zone interzise, este pe jumătate ocupată. În alamă γ, reflexiile razelor X pe planul 330 şi 441 sînt nete. Sfera înscrisă în aceste poliedre ale reţelei reciproce are o rază $\frac{1}{2a}\sqrt{18}$ şi conţine $\frac{80}{a^3}$ stări pe cm³ de metal. Celula elementară a alamei γ conţine 52 atomi, de unde rezultă $52/a^3$ atomi pe cm³ de metal. Prin urmare $80/52 = 1{,}54$ electroni pe atom. Compoziţia Cu_5Zn_8 corespunde la $21/13 = 1{,}62$ electroni pe atom. Discordanţa dispare dacă se calculează mai exact volumul poliedrului, caz în care se obţine $\frac{90}{52} = 1{,}73$ electroni pe atom. Aceasta arată că zona este aproape plină.

H. Jones (1948) a calculat că pornind de la un număr de electroni pe nod al reţelei, egal cu 1,36 (adică pornind de la 36% Zn), electronii adiţionali aduşi de excesul de zinc, se plasează într-o bandă superioară primei benzi interzise. Pînă la această limită este posibilă formarea unor cristale mixte cu elemente polivalente, în raporturile date mai sus, cu condiţia ca dimensiunile atomilor să nu fie prea mari.

Începînd din anul 1938, L. Pauling a dezvoltat o altă teorie a stării metalice bazată pe metoda legăturii de valenţă. Metoda aceasta, porneşte de la tipul de legătură covalentă şi introduce ulterior un caracter ionic.

După Pauling, în metal există rezonanţă de tip sincronizat ca în benzen între structuri de tip covalent şi ionic, care pentru litiu pot fi scrise :

$$\begin{matrix} \text{Li} - \text{Li} \\ \\ \text{Li} - \text{Li} \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} \text{Li} & \text{Li} \\ | & | \\ \text{Li} & \text{Li} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{Li} - \text{Li} \\ \\ \text{Li} - \text{Li} \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} \text{Li} & \text{Li}^- \\ & | \\ \text{Li}^+ & \text{Li} \end{matrix}$$

Deci între atomii metalelor se stabilesc legături de doi electroni, care se desfac şi se refac în permanenţă între diferitele perechi de atomi vecini din reţea. Legătura metalică se exercită între multe centre pozitive

şi electronii de valenţă relativ independenţi. Ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată. Metalul este un aranjament geometric de nuclee într-o baie de electroni liberi, plasaţi în orbitali moleculari nelocalizaţi.

Rezonanţa prin transfer de electroni nu are loc decît atunci cînd există un orbital metalic disponibil, de mică energie, prin intermediul căreia se explică conductibilitatea electrică. În ultima formulă este vorba de o rotaţie a legăturii covalente inferioare asupra unuia din cei doi atomi care îi uneşte. Legăturile ionice se pot realiza numai dacă sarcina unui atom se poate deplasa pe „orbitalul metalic" al altui atom de energie scăzută. Pauling ajunge la concluzia că există (3,14) N structuri covalente faţă de (2,32 ·3,14) N structuri ionice.

Coeziunea cristalului se datoreşte energiei de rezonanţă mari, deoarece din delocalizarea legăturii decurge că se pot considera un număr mare de structuri limită.

Elementele care urmează regula 8 — N (numărul de coordinaţie al unui element din grupa N este 8—N), sînt izolatori, deoarece regula implică completarea octetului cu legături covalente, astfel încît orbitalii liberi sînt nişte orbitali exteriori cu energie mare, care nu se pot ocupa. În cazul diamantului se completează stratul *L* şi nivelele libere există numai în stratul *M*, în care ar trebui să ia loc electronii unui ion C^-. Acestea nu se pot ocupa cu electroni, energia lor fiind mare ; deci diamantul este un izolator.

În litiu în care există orbitalii 2*p* ce diferă puţin de 2*s*, a doua legătură (rotată) de semn opus cu prima, a Li^- nu diferă deloc faţă de prima.

Posibilitatea de mişcare a electronului indică faptul că litiul este un conductor.

Energia de legătură a orbitalului metalic este mai mare decît energia de legătură a moleculelor diatomice respective (Li_2: 13,4 kcal/atom-g şi căldura de sublimare a litiului este 38,2 kcal/atom-g).

Teoria explică unele polimorfisme. Staniul există sub formă de staniu cenuşiu (A), stabil sub 18°C, şi staniu alb (B). Primul este izolator, al doilea conductor. Se admite că cei 14 electroni exteriori ocupă orbitalii 4*d*, 5*s* şi 5*p*. Se pot imagina configuraţiile :

	4*d*					5*s*	5*p*		
Sn A : valenţa 4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	●	●	●	●
Sn B : valenţa 2	↑↓	↓↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	●	●	○

Săgeţile reprezintă electroni interiori cuplaţi, punctele — electronii de legătură, şi cercul un orbital atomic. Pentru Sn A, regula 8 — N se verifică, hibridizarea sp^3 este asemănătoare diamantului, în reţea fiecare atom se leagă de patru atomi vecini prin doi electroni completîndu-se octetul, cristalul este izolator. În Sn B se admite că numărul de coordinaţie

poate crește la șase, deși în acest caz apar repulsii între atomii nelegați, dar energia de rezonanță poate stabiliza sistemul în cazul unor structuri sincronice de tip Kékulé, al căror număr este limitat de hibridizarea tetraedrică (v. p. 363). După Pauling, la temperatură înaltă, raportul Sn B : Sn A este 3 : 1, de unde o valență medie 2,5 $(3 \cdot 0{,}75 + 0{,}25 = = 2{,}5)$.

Teoria lui Pauling permite calculul distanțelor interatomice.

În funcție de numărul electronilor de valență ai metalelor între doi atomi vecini dintr-o rețea cristalină se vor întîlni numai fracțiuni de legături simple. Se introduce un ordin fracționar de valență n care, pentru litiu, în care există opt atomi vecini apropiați și șase mai îndepărtați, satisface relația :

$$8n_8 + 6n_6 = 1 \tag{155}$$

unde n_8 și n_6 depind de distanțele interatomice și sînt legate de raza atomică R (n) prin relația :

$$R\,(1) - R\,(n) = 0{,}300 \lg n \tag{156}$$

Se observă o legătură între distanță și ordinul legăturii. R (1) este raza pentru o legătură simplă.

Pentru litiu $R\,(n_8) = 1{,}516$ Å și $R\,(n_6) = 1{,}751$ Å, de unde pe baza relațiilor (155) și (156) rezultă :

$$n_8 = 1/9{,}0\,; \quad n_6 = 1/54{,}6 \text{ și } R\,(1) = 1{,}230 \text{ Å}$$

Este interesant de comparat distanța $R\,(1) = 1{,}230$ Å în cristal, cu cea de 1,33 Å în molecula Li_2 care există în stare gazoasă. Scăderea distanței reflectă creșterea lui n și apariția rezonanței în cristal.

Pe baza unor raționamente ca cele de mai sus s-a putut întocmi un tabel de raze metalice.

În anul 1938 Pauling, pornind de la faptul că fierul prezintă 2,22 μ_B pe atom, admite că 5,78 electroni sînt grupați în perechi în fier, deci valența medie a fierului este 5,78. Se admite că există deci un număr constant de 5,78 electroni de legătură în metale și pentru fier rămîn $8 - 5{,}78 = 2{,}22$ electroni neîmperechiați. Din proprietățile magnetice se poate evalua deci numărul de electroni impari.

Manganul posedă un moment magnetic pe atom de 1,22 μ_B, adică $7 - 5{,}78 = 1{,}22$ electroni neîmperecheați.

Momentul de saturație cel mai ridicat este dat de aliajul Fe—Co (26% Co, fig. 167). El scade la aliajele de Co și Ni, iar la cele de cupru numărul de electroni d este atît de mare, încît toți sînt împerecheați și feromagnetismului dispare. Ținînd seamă de magnetizarea aliajelor acestor elemente se găsesc maximum 2,44 electroni neîmperecheați (întrucît momentul magnetic este 2,44 μ_B pentru aliajul Fe—Co cu 22% Co, adică 8,22 electroni pe atom $8 \cdot 0{,}78 + 9 \cdot 0{,}22 = 8{,}22$). Deci sînt $8{,}22 - - 5{,}78 = 2{,}44$ orbitali $3d$ disponibili. Prin urmare, din totalul de 9 orbi-

tali rămîn neutilizați 9 — 8,22 = 0,78. Acestui orbital neutilizat 0,78 pe atom i se datorește conductibilitatea metalului și rezonanța între diferitele structuri.

În cazul cromului, manganului, fierului și cobaltului, duritatea, densitatea, punctul de topire etc. indică faptul că valența rămîne constantă (Mn, Fe, Co, Ni = 6) de la crom la nichel, pe cînd pentru următoarele scade $\left(Cu:5\frac{1}{2},\quad Zn:4\frac{1}{2},\quad Ga:3\frac{1}{2},\quad Ge:2\frac{1}{2},\quad As:\frac{1}{2}\right)$.

L. Pauling introduce noțiunea de valență metalică definită prin numărul electronilor care participă la formarea legăturilor dintr-un metal. Pentru elementele: K(1), Ca(2), Sc(3), Ti (4), V(5), Co(6),Mn(6), Fe(6), Co(6), Ni(6), Cu(5), Zn(4) și Ga(3), valențele metalice medii sînt date în paranteze.

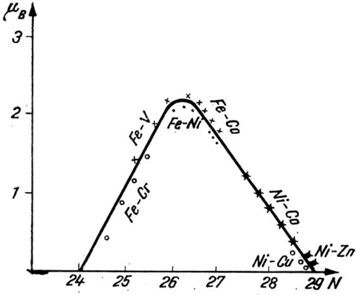


Fig. 167

Proprietățile magnetice ale aliajelor de Ni—Cu se pot folosi pentru a deduce orbitalul metalic neutilizat al cuprului. Momentul magnetic de saturație al aliajelor feromagnetice ale cuprului și nichelului scade liniar cu creșterea conținutului de cupru, ajungînd la zero pentru 62%Cu (fig. 167). Acest aliaj are 10,62 electroni pe atom (10·0,38 + 11·0,62 = = 10,62). Dacă valența metalică este 6 pentru nichel și cupru, atunci șase orbitali sînt necesari pentru electronii de valență. Un număr de 2,22 orbitali sînt necesari pentru electronii ce rămîn în număr de 4,62, care sînt prezenți ca dubleți. Deci 8,22 orbitali sînt ocupați pentru stratul argonului și 0,78 este orbitalul metalic (diferența pînă la 9), neutilizat al cuprului.

Dacă se admite orbitalul metalic (căruia i se datorește conductibilitatea cuprului) egal cu 0,78 în cupru pur, rămîn 8,22 pentru perechi și pentru cei de valență. Deci 11 electroni ai cuprului se introduc în cei 8,22 orbitali sub formă de 11 — 8,22 = 2,78 perechi neparticipante și 11—2 ·2,78 = 5,44 electroni sînt impari. Deci valența metalică a cuprului este 5,44.

Cel mai mare număr de valențe metalice și deci cel mai mare număr de legături metalice îl formează metalele tranziționale la care participă orbitalii *d*, *s* și *p*. Pentru acest motiv coeziunea metalelor tranziționale din grupele VIb, VIIb și VIII a este mult mai mare decît a metalelor din

grupele principale, ale căror legături metalice în număr mai mic sînt formate de orbitalii *s* și *p*.

Metalele cu număr mare de legături metalice au raze atomice mici, densitate și duritate mari, temperatură de fierbere și de topire înalte, volatilitate redusă și rezistență la rupere și compresiune.

Cînd orbitalii *d* sînt complet ocupați cu electroni, atomii metalelor sînt legați printr-un număr redus de legături metalice și astfel valorile constantelor fizice ale acestor elemente diferă mult de cele ale metalelor cu orbitalii *d* incompleți.

Faptul că legătura metalică nu este localizată explică legarea simultană a unui atom de un număr mare de atomi în rețeaua cristalină. Întrucît legăturile metalice nu sînt dirijate în spațiu, atomii adoptă organizările cele mai sărace în energie, care corespund structurilor cristaline compacte. Lipsa de orientare a legăturii metalice conferă metalelor plasticitate.

Teoria benzilor explică bine conductibilitatea și alte proprietăți electrice și magnetice. Teoria lui Pauling explică mai bine proprietăți ca lungimea legăturilor, insistînd asupra caracterului covalent al legăturii.

12

TEORIA REZONANȚEI

Reprezentarea grafică a formulelor a fost introdusă de A. S. Cooper și A. Kekulé. Primul a introdus liniuța. S-a născut ideia unei structuri intramoleculare. Succesele stereochimiei (A. Le Bel și J. H. van't Hoff) au întărit această idee.

Teoria electronică a lui G. N. Lewis consideră că legătura homeopolară este formată de un dublet de electroni. W. Heitler și F. London au explicat cum cei doi electroni cu spin opus creează o densitate electronică negativă între nucleele pozitive, care în acest fel sînt atrase formîndu-se o moleculă.

Problema s-a complicat mai ales în compușii cu legături multiple. A două legătură în compușii organici este interzisă pe aceeași direcție de faptul că valențele carbonului sînt dirijate după vîrfurile unui tetraedru. Aceasta introduce în moleculă o nesaturare. În sfîrșit poziția ei nu poate fi fixată exact, mai ales în moleculele conjugate.

Un exemplu este ionul CN^- care se aseamănă cu halogenii în multe reacții. Acesta trebuie să fie nesaturat și are o electronegativitate mai scăzută decît halogenii. Compusul $(CH_3)_3CH$ este neutru, pe cînd compusul $(CN)_3$ CH este un acid titrabil. Legăturile fiind homeopolare, nu au nimic negativant în ele. Caracterul acid pare inexplicabil fără a admite alte fenomene.

J. C. Slater (1931) și L. Pauling (1932) au propus să se reprezinte o moleculă prin mai multe formule numite formule electromere sau formule limită. B. Eistert a introdus săgeata cu vîrf în ambele sensuri pentru a indica relația de mezomerie între formulele limită. Molecula pentru care se scriu mai multe structuri limită se spune că este în stare de rezonanță sau în stare mezomeră. Structurile limită sînt niște scheme fictive care servesc la aproximarea realității. Mezomeria pleacă de la concepția electronilor delocalizați, în opoziție cu ceea ce stabilise chimia organică aproape un secol.

Chimiștii cu căutat să scrie formulele chimice dezvoltate astfel încît ele să reprezinte cît mai bine proprietățile și comportarea substanțelor respective. În multe cazuri, o formulă unică nu poate realiza însă

aceste deziderate. Formulele folosite de chimiști sînt aproape totdeauna niște structuri limită.

Cînd se menține poziția atomilor constantă, chimistul poate schimba natura legăturilor de valență, poziția lor și lungimea legăturilor, adică repartiția densității electronice, pentru a reprezenta proprietățile moleculelor. Nici una din distribuții nu reprezintă real molecula, ci pot fi considerate ca stări excitate, cu un anumit grad de probabilitate. Acest mod de a privi problema este în corelație cu metodele mecanicii cuantice.

În cazul moleculei de hidrogen, teoria lui W. Heitler și F. London afirmă că sînt posibile două configurații electronice : prima în care electronul 1 se găsește pe nucleul A și electronul 2 pe nucleul B și a doua cînd electronul 1 se găsește pe nucleul B și electronul 2 pe nucleul A. Ambele sînt la fel de probabile și este lipsit de sens să afectăm electronul 1 nucleului A cînd există un nucleu B pe care dacă s-ar afla electronul, am avea o stare tot atît de avantajoasă.

W. Heitler și F. London (1927) au aplicat prima dată mecanica cuantică la explicarea formării moleculei de hidrogen. Cu această ocazie s-a construit o combinație liniară de produse ale unor funcții orbitale cu care s-a studiat starea moleculei. Fiecărui produs de funcții orbitale îi corespunde o schemă de structură a moleculei.

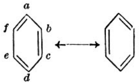
Rezultatele obținute (energie-distanță) cu această funcție proprie care este o combinație liniară sînt mai bune decît dacă s-ar lucra cu o funcție care nu este o combinație liniară. Acest procedeu este susceptibil de o interpretare.

Datorită faptului că electronii nu se pot distinge între ei și datorită mobilității electronilor nu este posibil să se reprezinte satisfăcător structura moleculei printr-o singură schemă de distribuție a electronilor de valență. Structura moleculei rezultă dintr-o suprapunere a mai multor scheme care corespunde fiecare unui aranjament electronic fictiv, în care figurează anumite stări limită simplu de imaginat. Cînd funcția de undă a unei molecule este o combinație liniară a funcțiilor de undă ce corespund diferitelor scheme de distribuție a electronilor de legătură se spune că există rezonanță (sau mezomerie) între mai multe formule. Simbolul $\longleftrightarrow$ leagă formulele ce contribuie la starea reală. Nu trebuie confundată mezomeria cu tautomeria (simbol $\rightleftarrows$). În tautomerie este vorba de un amestec în care un corp cu aceeași formulă brută dar cu structuri diferite poate exista în realitate.

Se observă că folosirea simultană a mai multor scheme de valență pentru a reprezenta structura unei molecule derivă mai ales din imposibilitatea de a scrie structura reală cu o formulă unică folosind semnele respective : liniuțe, puncte, simboluri. Formulele mezomere scrise pentru un compus nu corespund vreunei realități tangibile.

Termenul mezomerie înseamnă între părți și arată că structura reală a moleculei este intermediară între edificiile reprezentate de schemele teoretice.

Pentru a explica proprietățile aromatice ale benzenului se cunosc formule propuse de A. Kekulé, J. Dewar, A. Claus, E. F. Armstrong etc.



A. Kekulé

Întrucît nici una din formule nu reprezintă pe deplin proprietățile benzenului se admite că electronii nucleului *a* se pot schimba nu numai cu ai nucleului *b* ci și cu ai nucleului *f*. Starea reală este reprezentată de o formulă în care densitatea electronilor este egal repartizată pe cele șase nuclee, dar care nu se poate reprezenta cu mijloacele convenționale folosite în teoria valenței.

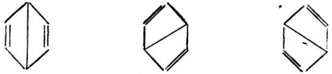
Benzenul nu se comportă ca o hidrocarbură nesaturată cum indică formulele A. Kekulé ci este destul de stabil. Formulele A. Kekulé indică existența a doi izomeri *orto*-disubstituiți 1,2 și 1,6 care nu s-au obținut. Lungimea experimentală a legăturilor între atomii de carbon este aceeași. Formulele de mai sus indică lungimi diferite între atomii legați prin legătură dublă de cele dintre atomii legați prin legătură simplă.

Din cele de mai sus rezultă că starea moleculei este intermediară între structurile limită ale lui A. Kekulé. Dacă funcțiile orbitale care corespund la cele două cazuri limită sînt ψ_1 și ψ_2 metoda legăturii de valență (L. Pauling) arată că starea reală a moleculei poate fi descrisă mai bine de o combinație liniară a acestora:

$$\Psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 \tag{1}$$

Se vorbește astfel de o rezonanță a moleculei între cele două structuri limită. Din cauza simetriei $a_1 = a_2$.

O aproximație și mai bună se obține dacă se iau în considerare și cele trei scheme date de J. Dewar:



J. Dewar

Luarea în considerare a structurilor limită J. Dewar implică o funcție orbitală de forma:

$$\Psi = a(\psi_1 + \psi_2) + b(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \tag{2}$$

care conduce la o aproximație mai bună a mărimilor calculate cu aceasta (energia minimă a moleculei, distanțele interatomice).

Luarea în considerare și a altor structuri A. Claus etc. nu mai îmbunătățește situația. Aceste structuri nu mai sînt independente de cele precedente. Funcțiile de undă afectate acestor structuri suplimentare se reduc și ele la combinații liniare ale funcțiilor anterioare. Cele cinci structuri se numesc structuri canonice.

Numărul de funcții care se combină liniar depinde de numărul de structuri limită care se iau în considerare.

F. Hund și L. Pauling (1932) au folosit termenul de mezomerie pentru a indica participarea formulelor limită la stabilirea funcției de undă reală.

În orice caz, aceste structuri limită nu există în mod obiectiv și este absolut inexact să se vorbească de un gen de rezonanță între acestea, ca un fenomen în care fiecare structură există o fracțiune de timp, dată de ponderea ei în funcția de undă compusă.

Genialitatea metodei legăturii de valență (W. Heitler și F. London) constă în a alege ca funcții de undă pe acelea care au caracteristici schematizabile. Conceptul de rezonanță a fost introdus de W. Heisenberg (1926) o dată cu discuția stărilor atomului de heliu. Problema esențială a teoriei rezonanței este aceea că se face o corespondență între diferitele structuri raționale imaginabile pentru un sistem și funcția de undă a sistemului. Starea normală a sistemului este cea calculată luînd în considerare toate structurile, ceea ce implică o anumită funcție de undă care dă sistemului maximul de stabilitate.

Teoria rezonanței (mai indicat a mezomeriei) se preocupă mai ales de modul cum acest concept este folosit într-un mod intuitiv pentru explicarea proprietăților combinațiilor chimice.

Energia, lungimea legăturilor și distribuția sarcinilor au valori cuprinse între cele prevăzute pentru fiecare structură limită luată în parte.

Rezonanța este o metodă cu ajutorul căreia se obține funcția de undă adevărată în metoda legăturii de valență (W. Heitler F. London). Deci este incorect să se vorbească de un echilibru între două sau mai multe structuri ale moleculei, cum și de faptul că o moleculă are cînd o structură, cînd alta.

Condițiile în care apare rezonanța. Pentru ca o stare intermediară să se poată stabili, structurile limită trebuie să îndeplinească anumite condiții. Aceste condiții nu sînt evidente, dar sînt un corolar al ecuațiilor de bază ale mecanicii cuantice.

1. Rezonanța apare numai atunci cînd este vorba de aceeași sau aproape aceeași poziție a nucleelor. Aceasta este o condiție geometrică. Nu este vorba numai de o succesiune a atomilor ca în HCl, care poate fi mezomer între o electrovalență $H^+ Cl^-$ și o covalență H — Cl, ci este vorba de un aranjament aproape identic al atomilor în spațiu. Condiția s-a completat cu aceea a coplanarității tuturor atomilor ce dau naștere la o rezonanță.

2. Rezonanța nu poate avea loc între structuri care diferă prea mult prin poziția electronilor. Această restricție se ia rar în considerare.

3. Rezonanța nu poate avea loc între structuri care au un număr diferit de electroni impari. Aceasta este condiția de spin sau magnetică.

4. La condițiile de mai sus se mai adaugă una care impune ca structurile în rezonanță să aibă aceeași sau aproape aceeași energie sau stabilitate. Aceasta este o condiție energetică. Energia unei stări mezomere este totdeauna inferioară celei calculate pentru structura plauzibilă cea mai stabilă care poate fi reprezentată cu o formulă unică. Cînd există multe structuri mezomere de aproximativ aceeași energie, rezonanța este foarte puternică, ca în cazul dioxidului de carbon :

$$O^- - C \equiv O^+ \leftrightarrow O = C = O \leftrightarrow O^+ \equiv C - O^-$$

Se neglijează structurile care poartă sarcini adiacente de același semn (regula sarcinilor adiacente) sau legături polare în sensul invers al electronegativității atomilor. Structurile cele mai stabile se determină cunoscînd faptul că pentru hidrogen și heliu structurile care se iau în considerare, sînt cele în care acești atomi posedă doi electroni, iar pentru atomii din prima perioadă structurile cele mai stabile sînt cele în care acești atomi au în stratul exterior opt electroni. Restul structurilor se neglijază. Aprecierea energiei structurilor se face în mod aproximativ prin suma energiilor legăturilor ce intervin. Cu cît sînt mai multe legături într-o structură, cu atît crește mai mult energia și stabilitatea.

Între structuri cu același număr de legături, ne putem da seama de energie și stabilitate pe baza distribuției sarcinilor.

Cînd un nucleu are o sarcină *Ze* și este înconjurat de *K* electroni împerecheați și *p* electroni neîmperecheați cu alt atom, sarcina formală este :

$$F = Z - (K/2) - p \tag{3}$$

Sarcina formală reflectă o separare de sarcini, momentele de dipol sînt mai mari decît la compușii fără sarcini formale. Întrucît este necesară o energie pentru separarea sarcinilor, structura este mai puțin stabilă. În compuși cu o singură sarcină pe atomi diferiți este mai puțin stabilă structura cu atomul cel mai puțin electronegativ.

ENERGIA DE REZONANȚĂ

Rezonanța are ca efect creșterea stabilității și deci descreșterea energiei moleculei. Energia de rezonanță E_R este o cantitate obținută scăzînd din energia reală a moleculei E, pe cea care corespunde unei structuri fictive E_F imaginată după regulile clasice ale valenței :

$$E_R = E - E_F \tag{4}$$

Cu alte cuvinte, molecula în starea ei reală este mai stabilă decît dacă ea ar fi reprezentată printr-o formulă clasică. Energiile de rezonanță se

determină din energiile de legătură şi din căldura de hidrogenare sau de combustie.

Calculul energiei de rezonanţă din energiile de legătură. În vederea calculului energiei de rezonanţă trebuie cunoscute valorile energiilor de legătură pentru legături simple sau multiple între diferiţi atomi din molecule în care se ştie sigur că nu este vorba de un fenomen de rezonanţă. Cu ajutorul acestor valori se poate prevedea valoarea căldurii de formare a unei molecule gazoase din elemente în stare de gaze monoatomice, presupunînd că molecula, în stare normală, este bine reprezentată de o singură structură electronică. Cînd este vorba de o moleculă în care nu se admite rezonanţa, această valoare coincide bine cu cea determinată experimental.

Valorile energiilor de legătură ale moleculelor diatomice se determină din energiile de disociere în atomi, care se pot determina termochimic sau spectroscopic.

Pentru moleculele poliatomice, datele termochimice dau numai energia totală de disociere în atomi şi nu energiile legăturilor individuale.

Din entalpia de formare a apei în stare gazoasă din elemente (57,8 kcal/mol) şi entalpiile de disociere ale moleculelor de hidrogen şi oxigen (104,18 şi 116,96 kcal/mol) se calculează entalpia reacţiei : $2H + O = H_2O$ (*g*) care este — 221,14 kcal/mol. Aceasta este suma energiilor necesare pentru a rupe o legătură O — H din apă şi apoi a rupe cealaltă legătură O — H. Aceste valori sînt inegale, dar fiindcă nu sînt mult diferite, se ia o valoare medie 110,6 kcal/mol care este dată de tabelul 80.

Valorile din tabel se referă la cazurile în care atomii au sarcini formale zero.

Diferenţa dintre căldura de formare observată şi cea calculată pentru o singură structură de valenţă cu ajutorul tabelelor energiilor de legătură se numeşte *energie de rezonanţă.*

Energia de rezonanţă a oxidului de carbon se poate determina comparînd căldura lui de formare din atomi în stare gazoasă 257 kcal/mol cu energia dublei legături din cetone, 174 kcal/mol (această comparaţie este neindicată, întrucît carbonul din oxidul de carbon este divalent; se pare că totuşi erorile nu sînt mari). Diferenţa de 83 kcal/mol reprezintă energia de rezonanţă relativă la structura : $:C = \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$. Este vorba de o mare energie de rezonanţă care stabilizează molecula de oxid de carbon în aşa fel, încît compensează nesaturarea valenţelor carbonului.

Calculul energiei de rezonanţă din căldura de hidrogenare. Energia de rezonanţă a benzenului a fost determinată de G. B. Kistiakowski (1936) din măsurarea unor călduri de hidrogenare. Valoarea căldurii de hidrogenare a unui compus ipotetic de tip A. Kekulé cu structură în care dublele legături nu interacţionează ar trebui să fie 85,77 kcal/mol. Această valoare se obţine înmulţind cu trei căldura de hidrogenare a

Tabelul 80. **Valori ale energiilor de legătură, în kcal/mol**

Legătura	Energia	Legătura	Energia	Legătura	Energia
H—H	104,2	Se—H	66,1	P—I	51,4
C—C	83,1	Te—H	57,5	As—F	111,3
Si—Si	42,2	HF	134,6	As—Cl	68,9
Ge—Ge	37,6	HCl	103,2	As—Br	56,5
Sn—Sn	34,2	H—Br	87,5	As—I	41,6
N—N	38,4	H—S	71,4	O—F	44,2
P—P	54,3	C—Si	69,3	O—Cl	48,5
As—As	32,1	C—N	69,7	S—Cl	59,7
Sb—Sb	30,2	C—O	84,0	S—Br	50,7
Bi—Bi	25	C—S	62,0	Cl—F	60,6
O—O	33,2	C—F	105,4	Br—Cl	52,3
S—S	50,9	C—Cl	78,5	I—Cl	50,3
Se—Se	44,0	C—Br	65,9	I—Br	42,5
Te—Te	33	C—I	57,4	C=C	147
F—F	36,6	Si—O	88,2	N=N	100
Cl—Cl	58,0	Si—S	54,2	O=O	96
Br—Br	46,1	Si—F	129,3	C=N	147
I—I	36,1	Si—Cl	85,7	C=O	164
C—H	98,8	Si—Br	69,1	C=S	114
Si—H	70,4	Si—I	50,9	C≡C	194
N—H	93,4	Ge—Cl	97,5	N≡N	226
P—H	76,4	N—F	64,5	C=O (ald)	171
As—H	58,6	N—Cl	47,7	C=O (cet)	174
O—H	110,6	P—Cl	79,1	C≡N (nitril)	213
S—H	81,1	P—Br	65,4	C≡N	207

ciclohexenei (28,59 kcal/mol). Căldura de hidrogenare experimentală a benzenului este :

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12} \qquad E_h = 49{,}8 \text{ kcal/mol.}$$

Diferența 35,97 kcal/mol este energia de rezonanță.

Calculul energiei de rezonanță din călduri de ardere. Este necesar să se cunoască contribuțiile diferitelor tipuri de legături la căldura de ardere determinată din sisteme care nu se găsesc în rezonanță (tabelul 81). Pentru oxidul de carbon, ținînd seama de structura de tipul C = O care poate

Tabelul 81. **Contribuția unor tipuri de legături la căldura de ardere, în kcal**

	C	N	O	S	Cl	Br	I
H	53,3	30,6	5,25	67,0	—	—	—
C: legătură simplă	50,8	34,5	14,25	68,8	5,0	23,75	34,8
C: legătură dublă	118,8	72,1	26,5 19,5 16,5	143,6	—	—	—
C: legătură triplă	205,2	105,2	—	—	—	—	—

fi asemănată cu legătura cetonică (16,5 kcal/mol), rezultă, conform tabelului, căldura de ardere calculată $E_a = 118,8 + 16,5 = 135,3$ kcal/mol. Căldura de formare sau de ardere a oxidului de carbon este 26,57 kcal/mol. Diferența este $135,30-26,57=108,73$ kcal/mol. Aceste calcule sînt afectate de erori, deoarece ele depind de structura limită fictivă la care ne referim. Normal ar fi să ne referim la molecula reală. Dat fiind că aceasta este greu de reprezentat va trebui să se aleagă structura limită care contribuie cel mai mult la starea reală, pentru ca abaterile să fie minime. În tabelul 82 se prezintă cîteva energii de rezonanță.

Tabelul 82. **Energii de rezonanță**

Substanța	Energii de rezonanță kcal	Structura de referință
CO	109	C=O
CO_2	36	O=C=O
SCO	20	S=C=O
CS_2	11	S=C=S
HCOOH	18	
CH_3COOH	25	
C_6H_6	37	Kékulé

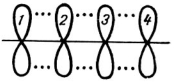


Fig. 168

Energia de rezonanță a butadienei. Pentru butadienă se consideră numai electronii π aranjați în orbitalii $2p$ paraleli ca în fig. 168. Înseamnă că avînd patru orbitali, funcția de undă va fi de forma:

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 \tag{5}$$

Luînd în considerare notațiile (v. p. 350) și aproximația: $S_{ij} = 0$; $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$; $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta$ (atomi adiacenți) și $\beta_{13} = \beta_{24} = 0$ (atomi neadiacenți) și dacă se împart elementele de matrice cu β și se notează $(\alpha - E)/\beta = x$, determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{6}$$

Dezvoltarea determinantului duce la relația:

$$x^2(x^2-1) - x(x) - (x^2-1) + 0 = 0 \quad \text{sau} \quad x^4 - 3x^2 + 1 = 0,$$

de unde:

$$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm\sqrt{9-4}}{2}} = \begin{cases} \pm\, 0,61804 \\ \pm\, 1,61804 \end{cases}$$

Din valoarea lui x se poate calcula energia, ale cărei valori sînt trecute în diagrama din fig. 169 în care s-a ocupat cu electroni nivelele cele mai stabile. S-a calculat astfel energia electronilor π, în ipoteza că aceștia nu sînt localizați. Pentru a calcula energia de rezonanță a butadienei trebuie să se calculeze întîi valoarea energiei electronilor π adică

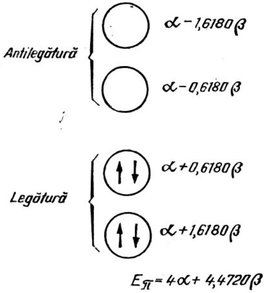


Fig. 169

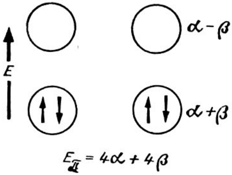


Fig. 170

E_π, care ar avea-o molecula dacă cei patru electroni π ar fi localizați în dublele legături 12 și 34. O astfel de localizare duce la valoarea integralei de rezonanță $\beta_{23} = 0$. Determinantul secular devine în acest caz :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (7)$$

Rădăcinile lui sînt $x = \begin{cases} \pm 1 \\ \pm 1 \end{cases}$ și $E = \begin{cases} \alpha \pm \beta \\ \alpha \pm \beta \end{cases}$

Diagrama nivelelor energetice și ocuparea lor cu electroni este dată în fig. 170. Energia de delocalizare sau energia de rezonanță a butadienei este :

$$(4\alpha + 4{,}4720\,\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0{,}472\,\beta.$$

Deoarece pentru benzen se obține, prin aceeași metodă, valoarea energiei de rezonanță 2β și experimental 36 kcal/mol, rezultă că $\beta = 18$ kcal/mol. Cu această valoare se calculează pentru butadienă 8,5 kcal/mol, care reprezintă un succes, deși valoarea experimentală este 3,5 kcal/mol, date fiind aproximațiile în limita cărora s-a lucrat.

Efectul rezonanței între structuri ionice și covalente asupra energiei de legătură. O legătură între doi atomi A și B nu poate fi nici pur ionică, nici pur covalentă. O rezonanță între acestea permite să se imagineze diferite tipuri intermediare.

De exemplu, pentru o legătură simplă, respectiv dublă sau triplă, între A și B se pot imagina următoarele structuri : A : B ; A^-B^+ ; A^+B^- : ; A : :B ; A^- : B^+ ; A^+ : B^- : ; : A^{2-} B^{2+} ; A : : B ; : A^- : : B^+ ; A^+ : : B^- : etc.

De exemplu, pentru clorura de sodiu este foarte probabilă o structură de tip : A^-B^+ ; pentru molecula de hidrogen H_2 o structură de tip A : B și pentru molecula de azot N_2 de tip A : : :A. Acestea sînt cele mai stabile structuri pentru acești compuși. Chiar și în unele dintre aceste molecule trebuie să se ia în considerare caracterul ionic.

De exemplu, s-a arătat într-un capitol anterior, pentru molecula de hidrogen H_2, că structurile $H^+ H^-$ și $H^- H^+$ contribuie cu 4% la starea reală a moleculei.

Pentru hidracizi de exemplu, trebuie să se admită că contribuie două structuri : una extrem ionică $H^+ F^-$ și una extrem covalentă H — F. Aceste scheme fac o corelație între metoda matematică, prin care se studiază apropierea atomilor A și B cu alinierea antiparalelă a spinilor lor, ce duce la un sistem stabil.

Se poate asocia o energie fiecărei structuri covalente pure E_c sau ionice pure E_i care nu există în realitate. Numai energia ce corespunde funcției de undă completă are un caracter obiectiv. Aceasta este mai mică decît fiecare din E_c și E_i. Se afirmă în mod formal că suprapunerea structurilor corespunde la o rezonanță ce duce la o micșorare a energiei. Diferența între energia reală observată și cea corespunzătoare unei structuri limită se numește *energie de rezonanță*. Energia de rezonanță nu are nici o semnificație absolută. De aceea rezonanța legăturii covalentă-ionică nu este decît un limbaj comod.

Pentru a calcula energia structurii covalente E_c ar trebui cunoscută funcția orbitală ψ_c care să descrie legătura covalentă conform mecanicii cuantice, însă calculele sînt complicate. M. Born a tratat problema unui cristal pe baza fizicii clasice pentru a calcula energia structurii ionice E_i. Aceste rezultate sînt însă insuficiente fiindcă nu există în cristal ceva analog moleculei A^+B^-.

Pentru calculul energiei structurii covalente E_c se pleacă de la postulatul mediei geometrice sau al mediei aritmetice (L. Pauling, J. Sherman — 1937), postulate sprijinite pe anumite condiderații teoretice. Energia structurii covalente E_c astfel obținută este cea care corespunde minimului curbei de potențial al acestei structuri. Acest minim corespunde la o distanță egală cu suma razelor covalente a celor doi atomi. Pentru alte distanțe internucleare R energia E_c se obține cu ajutorul curbei P. M. Morse (1929) :

$$E_c(R) = F\left[e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)}\right] \tag{8}$$

unde F este forța de legătură, R_e distanța de echilibru și a o constantă. Între R_e și a există relația empirică a lui R. M. Badger (1934). Semnificația acestor rezultate poate fi minoră. Într-un studiu sistematic însă, fenomenele sînt descrise corect.

Calculul energiilor E_c și E_i pentru acizii halogenați reprezentate grafic, arată că cele două curbe diferă tot mai mult de la HF la HI, ceea ce arată o creștere a caracterului covalent întrucît curba E_c este cea mai joasă, deci compusul mai stabil. În cazul HF (fig. 171) curbele aproape se întîlnesc la distanța internucleară, așa încît se admite un caracter 50% ionic. Caracterul ionic al legăturii se poate descrie ca diferența între energia reală de disociere și energia structurii covalente, determinată cum s-a arătat mai sus. Valori mari ale energiei de rezonanță E_r implică contribuții mari ale structurii ionice și deci E_r poate fi interpretat ca energie de rezonanță ionică-covalentă. Pentru acizii halogenați se pot obține datele din tabelul 83. Valoarea lui E_r arată că energia de rezonanță crește de la HI la HF și deci caracterul ionic crește în acest sens.

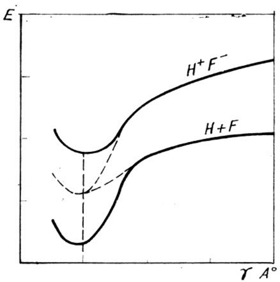


Fig. 171

La un studiu sistematic se observă că valoarea lui E_r crește cu cît este mai mare diferența în electronegativitatea atomilor. Pentru o moleculă AB s-a stabilit o regulă empirică (L. Pauling, O. K. Rice) între $E_{r,AB}$ și electronegativitățile atomilor X_A și X_B:

$$E_{r,AB} = 23\,(X_A - X_B)^2 \text{ kcal/mol.} \qquad (9)$$

Calculul caracterului ionic. Pentru acizii halogenați ar trebui să existe momente de dipol foarte mici, dacă legăturile ar fi pur covalente. Pe de altă parte, structurile ionice $H^+ X^-$ ar trebui să dea momente de dipol egale cu produsul dintre sarcină și distanța internucleară. O reducere a momentelor de dipol ar trebui să rezulte din polarizarea anionului de către cation. Apare un dipol indus care dă naștere unei atracții suplimentare. Aceasta duce la scurtarea legăturii, deci la întărirea ei. Distanța internucleară de echilibru r_0, momentul electric er_0 calculat pentru structura ionică H^+X^-, valoarea observată a momentului de dipol μ și raportul acesteia cu er_0 sînt date în tabelul 59. Raportul se interpretează ca reprezentînd aproximativ mărimea contribuției structurilor ionice la starea normală a moleculei. Din aceste date rezultă că legătura în acidul fluorhidric are 45% caracter ionic iar în HI, 5% caracter ionic. Aceste date variază în același sens ca și cele din tabelul 83.

Tabelul 83 **Energii de legătură şi de rezonanţă, în kcal/mol**

	H−H	F−F	Cl−Cl	Br−Br	I−I
Energia de legătură (disociere)	104, 2	36,6	38,0	46,1	36,1
		H−F	H-Cl	H-Br	H-I
Energia de legătură		134,6	103,2	87,5	71,4
½[D(H−H)+D(X−X)]		70,4	81,1	75,2	70,2
E_r		64,2	22,1	12,3	1,2

Pentru calculul mărimii caracterului ionic al legăturii între atomii A şi B s-au dat şi formule :

$$\text{Caracter ionic} = 1 - e^{1/4(X_A - X_B)^2} \qquad (10)$$

în funcţie de electronegativităţi şi s-au folosit şi alte date.

Distanţe interatomice. Distanţele interatomice se determină prin metoda spectroscopică, metoda razelor **X**, difracţia de electroni etc. După determinarea distanţelor legăturilor simple se determină sau se calculează prin anumite procedee lungimea legăturilor în molecule, în care există deplină siguranţă că nu este vroba de un fenomen de rezonanţă (tabelul 84). Aceste distanţe sînt destul de constante la compuşii în care

Tabelul 84. **Distanţe interatomice în molecule fără rezonanţă**

Tipul de legătură	Distanţa, Å calc.	Distanţa, Å exp.	Substanţa
C−H	1,07	1,057	HCN
N−H	1,00	1,014	NH_3
O−H	0,96	0,958	H_2O
S−H	1,34	1,35	H_2S
C−C	1,54	1,542	Diamant
C−N	1,47	1,46	H_3C-NO_2
C−O	1,43	1,43	H_3C-NO_3
C−S	1,81	1,82	$S(CH_3)_2$
C−Cl	1,76	1,755	CCl_4
C−Br	1,91	1,91	CBr_4
C−I	2,10	2,12	CHI_3
C=C	1,34	1,33	C_2H_4
C=O	1,24	1,21	CH_2O
C≡C	1,20	1,20	C_2H_2
C≡N	1,15	1,154	HCN

apare o astfel de legătură. Există însă într-o serie de compuşi o schimbare evidentă a acestor distanţe. Cauzele pot fi multiple : schimb în starea de valenţă a atomilor, diferenţa de electronegativitate etc. Cu un tabel de raze covalente s-a crezut că se pot calcula aditiv distanţele din orice legătură.

Cu formulele (99) şi (100) de la p. 368 se poate prevedea distanţa între atomii dintr-o moleculă. Atunci, însă, cînd este vorba în compusul respectiv de o rezonanţă, apar abateri care nu se pot prevedea cu aceste formule. Pentru benzen de exemplu, fiecare legătură a atomului de carbon este în rezonanţă între dubla legătură şi simpla legătură. Este de aşteptat, deci, ca distanţa dintre atomi să fie intermediară între cea determinată pentru o legătură simplă (1,549 Å) şi cea pentru legătura dublă (1,334 Å). Media acestora este 1,44 Å. Date spectroscopice arată că o legătură dublă este mai rigidă decît una simplă. Din această cauză rezonanţa într-o moleculă se reflectă prin distanţe intermediare, care dau informaţii asupra structurilor.

Ordine de legătură. Pentru a aprecia rezonanţa între legătura simplă şi legătura dublă se utilizează un grafic (fig. 172) (L. P a u l i n g, G. W. P e n n y — 1937; C. A. C o u l s o n — 1939) în care este înserată distanţa C — C şi ordinul de legătură. S-a luat pentru legătura simplă ordinul 1, pentru cea dublă 2 şi pentru cea triplă 3. L. P a u l i n g a propus şi relaţia :

$$r = r_s - (r_s - r_d)\frac{3p}{2p + 100} \quad \text{sau} \quad p = \frac{100\,(r_s - r)}{2r + r_s - 3r_d} \tag{11}$$

pentru calculul procentului p de caracter de dublă legătură (r = distanţă observată, r_s = distanţa pentru legătura simplă pură, r_d = distanţa pentru legătura dublă pură). Rezonanţa stabilizează molecula şi scurtează distanţele. De exemplu, în benzen, dacă nu ar exista o stabilizare prin rezonanţă, conform formulelor lui A. K e k u l é ar trebui să fie caracter de dublă legătură 50%, iar ordinul de legătură 1,5 şi distanţa internucleară 1,42 Å. Distanţa C—C în benzen este însă 1,397 Å, ceea ce arată că rezonanţa între cele două structuri A. K e k u l é antrenează o micşorare a distanţei de circa 0,023 Å.

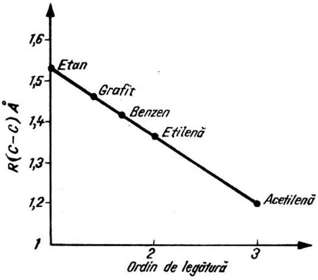


Fig. 172

O rezonanţă între legătura dublă şi legătura triplă se găseşte în dioxidul de carbon, în dioxidul de tricarbon, monoxidul de carbon, izocianura

de metil etc. Distanța reală C—C în dioxidul de carbon este 1,159 Å (D. M. Dennison — 1940) și este numai puțin mai mare decît cea prevăzută ca sumă a razelor triplu covalente $r = r_C + r_O = 0{,}603 + 0{,}55 = 1{,}153$ Å. Dacă ar fi vorba numai de o structură O=C=O care să reprezinte molecula, distanța prevăzută ar fi $r = 0{,}667 + 0{,}62 = 1{,}297$ Å sau dacă se face o corecție pentru dubla legătură neliniară valoarea ar fi 1,18 Å.

Există însă două structuri care diferă prin planele dublelor legături :

$$:\ddot{O}=C=\underset{..}{O}: \text{ și } :\underset{..}{O}=C=\ddot{O}:$$

Pe lîngă acestea trebuie luate în considerare și structurile ;

$$\overset{+}{:}O\equiv C-\underset{..}{\ddot{O}}\overset{-}{:} \text{ și } \overset{-}{:}\underset{..}{\ddot{O}}-C\equiv O\overset{+}{:}$$

Dacă ar exista o rezonanță independentă a legăturilor prin orbitalii $p_x\,p_y$ și $p_x\,p_z$, lungimea legăturii ar trebui să fie 1,16 Å, prevăzută cu ajutorul unei relații de tipul de mai sus, pentru rezonanța între legătura triplă și legătura simplă. Această distanță se apropie foarte mult de cea determinată experimental. Deci, molecula dioxidului de carbon poate fi descrisă de patru structuri, fiecare contribuind cu cîte 25% :

$$:\ddot{O}=C=\underset{..}{O}:;\ :\underset{..}{O}=C=\ddot{O}:;\ \overset{+}{:}O\equiv C-\underset{..}{\ddot{O}}\overset{-}{:} \text{ și } \overset{-}{:}\underset{..}{\ddot{O}}-C\equiv O\overset{+}{:}$$

Energia de rezonanță observată, relativă la tipul de dublă legătură cetonică, este de 33 kcal/mol.

S-a afirmat despre dioxidul de tricarbon că posedă o structură liniară (H. Mackle, L. E. Sutton — 1951), sau unghiulară (H. D. Rix — 1954). Admițînd o structură liniară sînt de așteptat structurile :

$$:\ddot{O}=C=C=C=\underset{..}{O}:;\quad :\underset{..}{O}=C=C=\ddot{O}:;$$

$$:O^{+}\equiv C-C\equiv C-\underset{..}{\ddot{O}}:^{-} \text{ și } :\underset{..}{\ddot{O}}^{-}-C\equiv C-C\equiv O:^{-}$$

Ultimele două structuri prezintă sarcini formale, astfel încît ar trebui să contribuie mai puțin la starea normală. Valorile distanțelor prevăzute pentru rezonanța între primele două structuri sînt $r_{C-O} = 1{,}18$ Å și $r_{C-C} = 1{,}274$ Å iar pentru ultimele două sînt $r_{C-O} = 1{,}16$ Å și $r_{C-C} = 1{,}254$ Å. Valorile experimentale $r_{C-O} = 1{,}160$ Å și $r_{C-C} = 1{,}279$ Å sugerează că este vorba de o rezonanță între primele două cu o contribuție mică a patru structuri de tipul $:O^{+}\equiv C-C^{-}=\underset{..}{C}=\ddot{O}:$ fără ca problema să fie suficient de clară.

Rezonanța și momentele de dipol. Existența momentului de dipol poate fi corelată cu prezența unui compus ionic, a unei sarcini formale, a unor fenomene de polarizare, care pot fi privite din punctul de vedere al teoriei rezonanței.

Teoria rezonanței poate interpreta valorile, mai ales anormale ale momentelor de dipol observate în unele molecule. În primul rînd, rezonanța între o legătură ionică și una covalentă permite explicarea valorilor momentelor de dipol (tabelul 85).

Tabelul 85. **Momente de dipol și procente ionice pentru cîteva legături**

Legătura	μ_D (exp)	r, Å	er D	Procentul ionic %	Diferența de electronegativitate
C—H	0,4	1,07	5,1	8	0,4
N—H	1,31	1,00	4,8	27	0,9
O—H	1,51	0,96	4,6	33	1,4
S—H	0,68	1,34	6,4	11	0,4
C—O	0,8	1,43	6,8	12	1,0
C—N	0,45	1,47	7,1	6	0,5

Energia de rezonanță și momentul de dipol experimental sînt dovezi asupra rezonanței în oxidul de carbon. Distanța interatomică determinată este 1,130 Å și momentul de dipol μ = 0,112 D. Direcția sa corespunde la o sarcină pozitivă pe atomul de oxigen. S-au propus patru structuri în rezonanță pentru acest compus:

:C :$^+$Ö: $^-$; :C: :Ö: ; :C: :O: și :C$^-$: : :O: $^+$

Primele trei prezintă octet la oxigen și ultima, octet la ambii atomi și triplă legătură. Lungimea așteptată pentru prima structură este 1,43 Å, pentru a doua și a treia este 1,21 Å și pentru a patra, 1,07 Å. Distanța interatomică observată se poate explica dacă se admite o contribuție de 10, 20, 20 și respectiv 50%, a structurilor de mai sus. Ținînd seama de diferența în electronegativitate a atomilor, momentul de dipol ar trebui să fie mare; în realitate el este mic. Aceasta se explică prin faptul că structura ultimă poartă o distribuție inversă a sarcinilor, ceea ce micșorează momentul de dipol pentru a cărui interpretare trebuie admise contribuții de circa 16% caracter parțial ionic pentru toate cele patru structuri.

Faptul că molecula N_2O posedă un moment de dipol înseamnă că nu este simetrică. Faptul că momentul de dipol este mic (0,166 D) nu se poate explica decît pe baza teoriei rezonanței. Posedînd același număr de electroni ca și dioxidul de carbon, starea normală a moleculei poate fi reprezentată prin cele patru structuri, dintre care primele trei contribuie în mod egal:

$^-$:N̈=N$^+$=O: ; :N̄=N$^+$=Ö: ; :N≡N$^+$—Ö: $^-$; :N̈$^-$—N$^+$≡$^+$O:

Dacă s-ar considera rezonanța între toate patru structurile care să contribuie în mod egal, distanțele prevăzute ar fi r_{N-N}=1,15 Å și r_{N-O}=

= 1,11 Å fapt care nu concordă cu datele experimentale (r_{N-N}=1,126 Å și r_{N-O}= 1,186 Å). Acestea concordă cu presupunerea că la starea normală contribuie în mod egal primele trei structuri. Lipsa de contribuție a ultimei structuri se poate explica pe baza regulii sarcinilor adiacente.

Momentul de dipol mare al pentaoxidului de diazot N_2O_5, μ = = 1,39 D, se poate explica admițînd că molecula este un hibrid de rezonanță cu structurile :

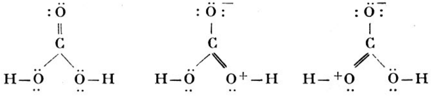


Repulsia între cei doi atomi de azot încărcați cu aceeași sarcină tinde să crească unghiul N/O\N și deci să descrească momentul de dipol.

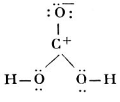
Regulile de compunere vectorială a momentelor de dipol (A. E u c k e n și L. M e y e r), de altfel, nu se aplică decît dacă în molecule nu apare o rezonanță.

Simetria moleculelor și efectul rezonanței. Prin studii de raze X, difracția de electroni, momente de dipol și spectre moleculare se determină simetria unei molecule. De multe ori, între aceste date și structurile de valență există o mare discrepanță.

Formula clasică a acidului carbonic cu trei legături σ și o legătură π este infirmată de faptul că reflectă legături C — O neechivalente. Pentru explicarea acestei echivalențe este necesar să se ia în considerare cele trei structuri :



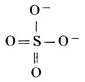
Rezonanța este completă în ion și puțin inhibată în acid și esteri. Structurile de tipul :



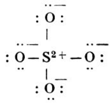
dau un caracter parțial ionic legăturilor. Din datele termochimice pentru dialchil-carbonați rezultă energia de rezonanță de 42 kcal/mol. Aici dubla legătură este în rezonanță între trei legături. Structura în rezonanță cere ca ionul carbonat să fie plan, cu unghiurile de 120° între legături și cu distanțele C — O de 1,32 Å. Atomul de carbon se găsește într-o stare de

hibridizare sp^2 trigonală. Valoarea aceasta, trebuie să fie probabil mai mică cu circa 0,02 Å din cauza contribuției unei conjugări $p\pi$ la legături. Ultime determinări cu raze X asupra calcitului arată o configurație plană trigonală (R. L. S a s s, R. V i d a l e, J. D o n o h u e — 1957) cu distanța $r_{C-O} = 1{,}294 \pm 0{,}004$ Å. Această distanță este intermediară între cea cu legătură simplă $r_{C-O} = 1{,}512$ Å și cea cu legătură dublă $r_{C=O} = 1{,}287$ Å.

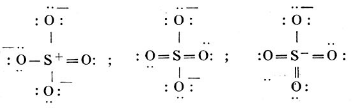
Pentru acidul sulfuric, o formulă bazată pe teoria veche a legăturii de valență cu patru legături σ și două legături π a căzut în desuetudine, fiindcă în primul rînd reflectă legături sulf-oxigen neechivalente, fapt infirmat de realitate.

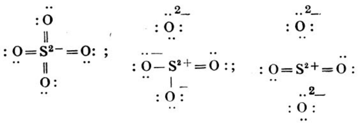


Se știe că ionul sulfat are o structură tetraedrică. G. N. L e w i s a sugerat faptul că această formulă clasică este în dezacord cu teoria octetului, întrucît în jurul atomului de sulf sînt grupați 12 electroni, deși în cazul sulfului acest lucru ar fi permis, întrucît el posedă orbitali $3d$ liberi. O structură în acord cu teoria octetului ar avea aspectul alăturat :



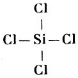
Această structură în acord cu teoria octetului reflectă faptul că toate legăturile S — O sînt echivalente, însă este puțin importantă deoarece este în dezacord cu distanțele interatomice observate care cer un caracter de legătură dublă. Din punctul de vedere al teoriei rezonanței, lucrurile s-ar putea explica luînd în considerare structuri de tipul clasic de mai sus, care sugerează totuși o scurtare a legăturii S — O prin intervenția legăturilor duble. Astfel de structuri ar trebui să fie în rezonanță între ele, astfel încît toate legăturile să devină echivalente și în rezonanță cu altele cu un caracter parțial ionic. Aceste tipuri de structuri ar reprezenta ionul sulfat mai bine decît structura cu octet :



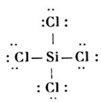


Ultimele două structuri reflectă un caracter parțial ionic mai puțin important. În cazul ortoacizilor, cu o structură tetraedrică, faptele se discută analog. Sulful se găsește în starea de hibridizare *sp*^{3} tetraedrică. Unele din formulele de mai sus implică și utilizarea altor orbitali 3*d* ai sulfului, ca *sp*^{3} *d* sau *sp*^{3}*d*^{2}.

Structura tetraclorurii de siliciu corespunde, în teoria legăturii de valență următoarei formule :

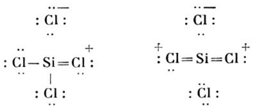


G. N. — Lewis a introdus metoda de a figura electronii din stratul de valență și de a scrie o structură electronică :



Formularea este în acord cu teoria octetului. Totodată s-a admis un caracter parțial ionic al legăturilor, datorită diferenței de electronegativitate a celor doi atomi (circa 30%). Determinările de difracție de electroni (R. Wierl — 1930) sînt în acord cu starea de hibridizare *sp*^{3} a siliciului, însă distanța interatomică determinată $r_{Si-Cl} = 2{,}01 \pm 0{,}02$ Å este mult mai mică decît suma razelor simple covalente (2,16 Å). Se explică neconcordanța admițînd un caracter parțial de legătură ionică (reducere cu 0,08 Å) și un caracter parțial de dublă legătură (reducere cu 0,07 Å), prin folosirea orbitalilor p_y sau p_z ai siliciului. Caracterul de dublă legătură trebuie să apară din luarea în considerare a principiului electroneutralisății. Corespunzător diferenței de electronegativitate a atomilor trebuie să apară un caracter parțial ionic de circa 30%. Aceasta corespunde la o sarcină de $+1{,}2$ pe atomul de siliciu. Sarcina se reduce la zero considerînd că fiecare legătură are un caracter de dublă legătură de circa 30%,

deoarece aceasta înseamnă inversarea polarității. Acest caracter se datorește unor structuri echivalente în număr de șase, de tipurile alăturate :



La utilizarea unor orbitali *d* nu este necesară o energie prea mare și poate exista deci tendința de abatere de la forma tetraedrică.

Teoria rezonanței și spectrele moleculare. Teoria cuantică a rezonanței a contribuit la înțelegerea corelației dintre culoare și constituția chimică (L. Pauling — 1939; C. J. S. Brooker — 1945; A. Maccoll — 1947, L. Ferguson — 1948, H. Wahl — 1948).

Mișcările electronilor sînt foarte rapide în raport cu ale nucleelor. Primele acționează asupra luminii din ultraviolet, iar celelalte, asupra luminii din infraroșu și asupra spectrului Raman.

Vibrațiile nucleelor se clasifică într-un anumit număr de tipuri, definite de elementele de simetrie ale moleculei în repaus, care se conservă în mișcare. Pentru fiecare tip se poate calcula apriori numărul de vibrații corespunzătoare. Se prevede astfel, numărul de frecvențe, care trebuie să apară în infraroșu, și în spectrul de difuziune, numărul de raze polarizate și nepolarizate. Rămîne să se stabilească structura care corespunde spectrului observat. Aceste spectre relevă aranjamentul nucleelor.

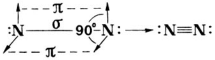
Cînd aranjamentul nucleelor rămîne constant și formulele unui compus diferă prin aranjamentul electronilor rezultă o mezomerie. Proprietățile observate (căldură de formare, distanțe interatomice etc.) nu sînt cele prevăzute pentru formulele scrise, iar moleculele în stare fundamentală sînt mai stabile decît cele calculate și care corespund uneia dintre formulele mezomere.

În cazul oxidului de carbon se pot scrie următoarele structuri principale :

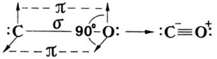
$$:C=\ddot{O}:\quad \text{şi}\quad :C^{-}\equiv\overset{+}{O}:$$

Se observă că a doua formulă respectă regula octetului. Prima formulă ar fi mai probabilă, deoarece crearea unui dipol face să crească energia potențială. Cu toate acestea, analiza spectrală pune în evidență tripla legătură. Frecvența de oscilație a moleculei CO în starea $^1\Sigma$ este $\nu = 2143$ cm^{-1}, în timp ce frecvența caracteristică a aldehidelor, cetonelor și a moleculei CO în starea $^3\Pi$ unde atomii sînt dublu legați este apropiată de frecvența 1710 cm^{-1}.

Se compară modul de formare a moleculei de azot N_2 cu al moleculei CO. Pentru azot, acesta se poate reprezenta în modul următor :

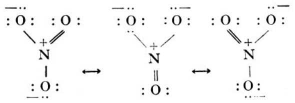


Legătura triplă este evidentă și frecvența de vibrație este $\nu = 2331$ cm^{-1}. Pentru oxidul de carbon în mod analog se poate scrie :



În mod normal în oxidul de carbon atomii sînt dublu legați, dar tendința de formare a octetului îl apropie de molecula de azot. Rezultă că frecvența de vibrație a oxidului de carbon $\nu = 2143$ cm^{-1} este intermediară între frecvența 2331 cm^{-1} caracteristică pentru tripla legătură și 1710 cm^{-1}, caracteristică pentru dubla legătură. Dintre cele două formulări pentru oxidul de carbon care participă la starea fundamentală, predomină a doua, în care regula octetului este respectată.

Pentru ionii azotat și carbonat se pot da configurațiile :



În acest caz, fiecare din forme contribuie în mod egal la starea fundamentală care trebuie să posede o simetrie trigonală perfectă. O dovadă în acest sens este faptul că din spectre se poate trage concluzia că în ionul azotat există o axă ternară (la fel ca și în ionul carbonat). Simetria moleculei este deci mai mare decît aceea a formelor mezomere care au intrat în rezonanță și analiza spectrală relevînd simetria aranjamentelor nucleelor, pune în evidență mezomeria.

La unele molecule, ca, de exemplu, hidrocarburile saturate, cu o singură stare de valență, primul nivel excitat este așa de ridicat încît lumina nu este absorbită decît în ultravioletul îndepărtat. Aceste substanțe sînt incolore. Derivații halogenați ai hidrocarburilor sau cei cu oxigen care au dublete neparticipante abia ajung să absoarbă pînă la circa 3 000 Å. Dublele legături C = C și C = O absorb în domeniul de la 1 500 Å la peste 3 000 Å. Pentru apariția unei absorbții în vizibil trebuie să existe duble legături conjugate. Pe măsură ce crește numărul de duble legături conjugate, crește energia de rezonanță și scade diferența între nivelul fundamental și primul nivel excitat, deci crește posibilitatea de a se apropia de vizi-

bil banda de absorbţie maximă (fig. 173). Se observă că energia de rezonanţă stabilizează atît starea fundamentală *F* cît şi starea excitată *E* (mai mult).

Apariţia culorii sub acţiunea cromoforilor şi auxocromilor este atribuită creşterii posibilităţilor de rezonanţă în moleculele substituite (C. R. Bury — 1935).

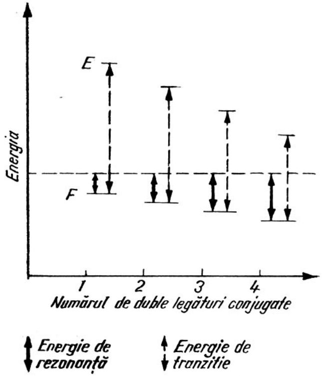


Fig. 173

CLASE DE COMPUŞI ÎN TEORIA REZONANŢEI

Structura unor clase de compuşi (carbonili, nitrozili, cianuri etc.) se poate discuta din punctul de vedere al teoriei rezonanţei. În cele ce urmează se vor discuta numai structurile hexacianoferatului (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ şi a hexacianoferatului (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ din punctul de vedere al teoriei rezonanţei. În discuţia legăturii între un atom metalic şi o grupă cian trebuie avută în vedere rezonanţa între următoarele structuri :

$$M-C{\equiv}N,\ M{=}C{=}N^-,\ M\ \ C^-{\equiv}N \text{ şi } M\ \ C{\equiv}N^-$$

Localizarea sarcinii în interiorul grupei cian este fără importanţă în discuţia de faţă. Prin analiza cu raze X atomul de carbon se deosebeşte greu de cel de azot, dat fiind masa lor atomică apropiată. Totuşi există cazuri care arată că metalul este legat de atomul de carbon şi nu de cel de azot.

Hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4\ [Fe(CN)_6]$ se discută frecvent ca derivînd de la fierul divalent şi hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_5]$ ca derivînd de la fierul trivalent. Acest lucru este incorect, întrucît în primul rînd, numărul de valenţe ale fierului este diferit în combinaţiile simple şi în cele complexe şi în al doilea rînd fiindcă $K_4[Fe(CN)_6]$ este un compus diamagnetic, pe cînd dicianura de fier $Fe(CN)_2$ sau diclorura de fier $FeCl_2$ au un moment magnetic ce corespunde la patru electroni impari. De asemenea hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ posedă un moment magnetic care corespune unui electron impar, pe cînd triclorura de fier $FeCl_3$ posedă un moment magnetic ce corespunde la cinci electroni impari.

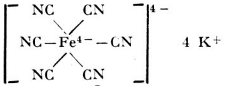
L. Pauling a sugerat că în diclorura de fier $FeCl_2$ rămîn electroni neîmperecheaţi, pe cînd în hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$

toți electronii de pe straturile exterioare se împerechează formîndu-se dublete. După o împerechere forțată a electronilor impari ai ionului Fe^{2+} ca în schema care urmează, rămîn vacanți doi orbitali *d*, unul *s* și trei orbitali *p*. Cele șase grupe $(CN)^-$ cedează șase electroni obținîndu-se ionul Fe^{4-}, care conține șase electroni d^2sp^3 neîmperecheați care formează șase legături donor — acceptor cu electronii rămași neîmperecheați în grupele $(CN)^-$:

	3d					4s	4p		
Fe^{2+}	⇅	⇅	⇅						

	3d					4s	4p		
Fe^{4-}	⇅	⇅	⇅	↑	↑	↑	↑	↑	↑

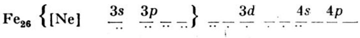
Compusul care se formează are formula empirică $K_4[Fe(CN)_6]$ și formula structurală :



I

Însă J. H. Van Vleck, A. Sherman (1935) și L. Pauling (1939) au arătat că această structură pare improbabilă din cauza sarcinii mari negative pe fier. Fierul fiind un metal nu este acceptor de electroni.

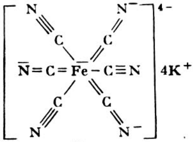
Structura acestor compuși se poate explica considerînd altă stare de valență a fierului. Astfel, dacă starea fundamentală a atomului de fier d^6s^2, în care există două dublete *d* și un dublet *s*, este excitată se poate obține starea d^5sp^2 în care atomul de fier posedă opt electroni neîmperecheați. Acest atom poate forma opt legături covalente. Această excitare nu pare imposibilă în procesul de formare a legăturilor din cauza energiei nu prea mari de promovare a electronilor pe orbitali exteriori. Dacă acest atom de fier excitat acceptă încă un electron de la o grupă $(CN)^-$, atunci ia naștere un ion Fe^- monovalent negativ, care poate forma nouă legături covalente și care are configurația electronică d^5sp^3, ca în schema următoare, în care [Ne] înseamnă configurația electronică a neonului și {Ar} configurația electronică a argonului :



	3d					4s	4p		
Fe_{26} {Ar}	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

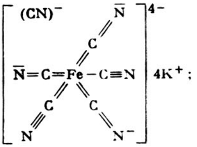
	3d					4s	4p		
Fe^-_{26} {Ar}	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Aceasta permite să se scrie pentru $K_4[Fe(CN]_6]$ structura (II) :

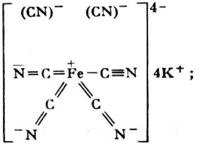


II

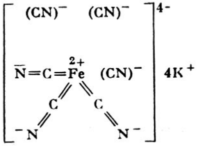
Formula (II) propusă de L. P a u l i n g (1939), prezintă avantaje faţă de formula (I) deoarece atomul de fier are o singură sarcină negativă. Această structură are şase legături σ formate cu orbitalii hibrizi d^2sp^3, conform teoriei hibridizării a lui G. E. K i m b a l l . Faptul că ionul complex are o structură octaedrică este în acord cu teoria hibridizării. De asemenea teoria lui G. E. K i m b a l l (v. tabelul 64) prevede şi alte trei legături π mai slabe, prin orbitali d, adică o structură de forma (II). Structura (II) este numai una dintre structurile de acest tip. Alte structuri asemănătoare se obţin prin schimbarea poziţiei dublelor legături şi a sarcinilor pe atomii de azot. Pe lîngă stabilitatea mai mare, rezultată din numărul legăturilor, energia de rezonanţă ar stabiliza şi ea molecula şi ar compensa energia necesară excitării atomului de fier. Pe lîngă structura (II) s-ar mai putea da şi alte structuri în care valenţa atomului de fier ar fi opt (III) şapte (IV) şi şase (V) :



Fe — d^5sp^2 (III)



Fe+ — d^5sp (IV)

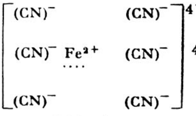


Fe^{2+} — d^6 (V)

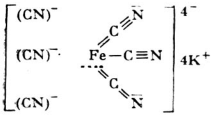
Structurile (I) — (V) posedă numai dublete de electroni, ceea ce este în acord cu faptul că substanţa este diamagnetică. Rezonanţa între aceste structuri dă tuturor legăturilor între atomul de fier şi grupele cian acelaşi caracter şi anume, parţial de legătură simplă σ, parţial de legătură dublă π şi parţial ionic. Este un neajuns faptul că nu se cunoaşte distanţa experimentală Fe-CN pentru a putea aprecia contribuţia diferitelor structuri de mai sus.

În cele ce urmează se va face o comparaţie între unele dintre aceste structuri cu cele în care atomul de fier ar avea aceeaşi stare de valenţă

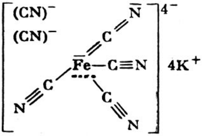
ca și în diclorura de fier $FeCl_2$, adică în starea d^6sp și în alte stări în care atomul de fier posedă patru electroni impari :



$Fe^{2+} = d^6$ (VI)



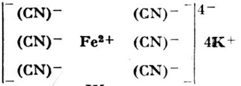
$Fe = d^5 sp^2$ (VII)



$Fe^- - d^5 s p^3$ (VIII)

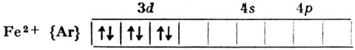
Structurile (VI), (VII) și VIII) sînt similare cu structurile (V), (III) și (II). Primele sînt mai probabile, întrucît utilizarea unor orbitali ai fierului pentru crearea unor legături dative crește stabilitatea compusului și duce la scăderea paramagnetismului, fapte prevăzute de experiență.

O structură complet ionică a hexacianoferatului (II) de potasiu (IX) este compatibilă cu diamagnetismul substanței. În acest caz, molecula poate participa la o rezonanță între formulele (II) și (V) :



IX

Împerecherea forțată a electronilor ca în schema :



cere însă o mare cantitate de energie, ceea ce micșorează stabilitatea moleculei și deci structura IX este improbabilă.

Pentru hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3 [Fe(CN)_6]$ nu se poate formula o structură diamagnetică, deoarece numărul de electroni este impar. Datele experimentale arată un moment magnetic de 2,33 μ_B care corespunde aproximativ la un electron impar. Acest rezultat este complet diferit de rezultatele magnetice pentru triclorura de fier $FeCl_3$ în care ionul de Fe^{3+} posedă cinci electroni impari. În schema care urmează se compară

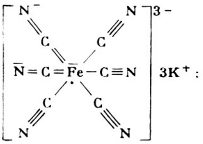
configuraţia electronică a atomului Fe, cu a ionului Fe^{3+} şi cu cea a hexacianoferatului (III) de potasiu $K_3\,[Fe(CN)_6]$:

	3*d*					4*s*	4*p*		
Fe_{26} {Ar}	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			

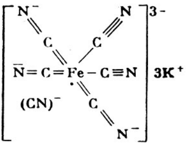
	3*d*					4*s*	4*p*		
Fe^{3+} {Ar}	↑	↑	↑	↑	↑				

	3*d*					4*s*	4*p*			
$Fe\,(CN)_6^{3-}$ {Ar}	↑↓	↑↓	↑	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	$d^2\,sp^3$

Şi în acest caz, rezultatele sînt în acord cu cerinţele teoriei hibridizării a lui G. E. Kimball. Unele structuri pentru hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe\,(CN)_6]$ sînt date alăturat:



X



XI

Desigur că şi în acest caz toate legăturile sînt echivalente. Se menţionează că în cele de mai sus, în fiecare caz, s-a scris numai cîte una din structurile limită. Există şase structuri echivalente de tipul VII etc. Pentru a lămuri în ce măsură structurile de mai sus participă la starea fundamentală a moleculei sînt necesare noi date experimentale.

Similar se pot discuta alte cianuri complexe şi alte clase de compuşi.

13

STAREA SOLIDĂ. CRISTALE

Prin stare cristalină se înţelege acea stare a unei substanţe în care atomii, ionii sau moleculele sînt dispuse într-o formă regulată, în nodurile unei reţele spaţiale, constituind cristalul.

Starea unei substanţe condensate, izotropă din punct de vedere fizic, datorită unei organizări a particulelor componente numai pe distanţe de un mic multiplu al distanţelor intermoleculare, se numeşte *stare amorfă*. Sînt amorfe lichidele (cu excepţia lichidelor cristaline anizotrope) sau solidele care prezintă spărtură concoidală (spargere după suprafeţe strîmbe) şi care pot fi considerate lichide subrăcite.

Cristalele prezintă, deci, un aranjament ordonat al atomilor, ionilor sau moleculelor într-o reţea cristalină.

Între particule se exercită forţe de atracţie şi de respingere care sînt egale la distanţa de echilibru. Existenţa acestor forţe se pune în evidenţă prin rezistenţa la alungire şi respectiv rezistenţa la compresiune.

Fiecare particulă poate vibra, sub acţiunea agitaţiei termice, în jurul poziţiei de echilibru. Cînd temperatura creşte, amplitudinea vibraţiilor termice creşte, iar la punctul de topire cristalul trece brusc în stare lichidă. Lichidul subrăcit este instabil şi cristalizează prin însămînţare. Un corp amorf subrăcit poate fi topit şi subrăcit de mai multe ori fără a trece în stare cristalină.

Aranjamentul în cristale este constant şi are caracter periodic, pe cînd în lichide nu este constant şi nu are caracter periodic. Datorită ordonării regulate permanente a ionilor, atomilor şi moleculelor în cristale, acestea pot fi cercetate cu mai multă rigurozitate, folosind razele X şi difracţia de electroni.

Cristalizarea. Procesul de separare a cristalelor prin răcirea unei soluţii sau topituri sau prin evaporarea lichidului unei soluţii se numeşte *cristalizare*.

Cristalizarea se mai poate realiza prin sublimare.

La o temperatură mai joasă solubilitatea substanţei este mai mică. Pentru ca o substanţă să cristalizeze din soluţie este necesar ca aceasta să fie suprasaturată, să apară centre (nuclee, germeni) de cristalizare. prin a căror creştere se formează cristalele. Formarea centrelor de crista-

lizare depinde de gradul de subrăcire, de viteza de răcire, de agitarea soluției, de temperatură, de impurități și de faptul dacă asupra ei acționează ultrasunetele, cîmpurile electrice și magnetice, radiațiile β, radiații X și de proprietățile substanței. Cînd soluția se răcește rapid, agitarea este energică și dacă substanța are o masă moleculară mică, se formează un număr mare de centre de cristalizare. Dacă numărul de centre este mic, cristalele cresc lent, au suprafețe bine definite și sînt mari. Dacă numărul de centre este mare apare un precipitant microcristalin, cu suprafețele cristalelor bine dezvoltate. Viteza de formare a germenilor (viteza de nucleație) este diferită de viteza de creștere a cristalelor.

Cristalele cresc prin depunerea de material pe fețe. Viteza de creștere este influențată de simetria moleculelor. Viteza de cristalizare la echilibru este inversul vitezei de dizolvare și este redată de relația:

$$\frac{dc}{d\tau} = KS\,(c_s - c) \tag{1}$$

unde c este concentrația soluției la timpul τ, c_s concentrația soluției saturate, S suprafața cristalului și K o constantă. Relația (1) este valabilă cînd cristalizarea este determinată de un proces de difuziune. Prezența impurităților influențează valoarea lui K și deci viteza de cristalizare. Alți factori sînt: lumina, însămînțarea, dizolvanții, frecarea cu bagheta a peretelui (acțiunea prafului de sticlă prin suprafața sa sau prin efectele electrostatice), temperatura, suprafața, timpul și presiunea. Cristalele apar pe fundul, pe pereții sau la suprafața vasului. Temperatura la care se formează numărul maxim de centre de cristalizare este mai joasă decît temperatura la care viteza de cristalizare este maximă (A. A. Morton — 1938). De aceea, în procesul cristalizării se recomandă o răcire inițială puternică și apoi se lasă temperatura să crească lent pentru a atinge viteza de cristalizare maximă.

Forma exterioară, habitusul cristalelor, poate varia după condițiile de cristalizare. Clorura de sodiu cristalizează sub formă de cuburi din mediu neutru, ca octaedre dacă în mediu se găsește puțină uree sau sub formă arborescentă din soluție de gumă arabică.

CRISTALOGRAFIA

Cristalele bine formate, naturale sau artificiale, prezintă o formă geometrică exterioară determinată prin fețe plane. Acestea se întîlnesc două cîte două în muchii, care se întretaie în vîrfuri. Totalitatea acestor elemente de simetrie constituie simetria externă. Cristalele aceleiași substanțe prezintă o asemănare evidentă. Forma exterioară a cristalelor trebuie să fie supusă anumitor legi. Numărul și mărimea fețelor variază,

unghiurile diedre dintre fețe rămîn constante. Legea constanței unghiurilor a fost observată de N. S t e n o (1669) și enunțată de J. B. L. R o m é de l'I s l e (1783) : „Înfățișarea și dimensiunile fețelor pot varia, înclinarea lor este constantă pentru fiecare tip de cristal". Unghiurile diedre se măsoară cu goniometrul lui Carangeot (1780), al lui Wollaston (goniometru prin reflexie cu ax orizontal) sau al lui Babinet (goniometru prin reflexie cu ax vertical).

Există o relație între numărul fețelor (F), al vîrfurilor (V) și al muchiilor (M) :

$$F + V = M + 2 \tag{2}$$

Cînd punctele materiale se aranjează după o dreaptă, la distanțe care sînt multiplii unui parametru sau perioadă a, se spune că ele formează un șir reticular monodimensional. Mai multe șiruri formează un plan reticular (bidimensional). Planele reticulare se pot suprapune formînd un cristal tridimensional. Acest mod de organizare constituie simetria internă a cristalului. Planele reticulare sau fețele unui cristal și muchiile reprezintă domenii de maximă densitate reticulară de puncte materiale.

Legea raționalității. Dacă în centrul coordonatelor se fixează un vîrf al unui cristal, muchiile sale devenind axe care formează între ele unghiurile α, β, γ, atunci a patra față ABC este caracterizată prin distanțele $OA = a$, $OB = b$, $OC = c$ care se numesc parametrii feței ABC (fig. 174). O față paralelă feței parametrale (fundamentale) se caracterizează prin parametrii ma, mb și mc. O față oarecare taie axele de coordonate la distanțele OH, OK, OL. Parametrii feței HKL multiplicați cu anumite valori h, k, l devin egali cu parametrii feței fundamentale : $OH.h = OA$; $OK.k = OB$ și $OL.l = OC$. Luînd parametri feței fundamentale egali cu unitatea de măsură se obține :

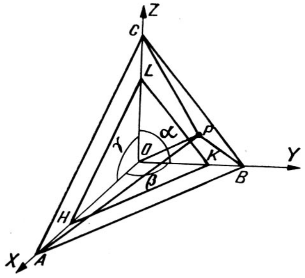


Fig. 174

$$h = \frac{1}{OH}, \; k = \frac{1}{OK} \text{ și } l = \frac{1}{OL}.$$

Deci, orice față din cristal se caracterizează prin indicii h, k, l care sînt inverșii parametrilor feței.

Indicii sînt numere întregi și mici: 1, 2, 3, 4 maximum 6. Raportînd parametrii feței HKL la cei ai feței ABC se obține:

$$\frac{OK}{OH} = \frac{h}{k}\frac{OB}{OA}; \quad \frac{OL}{OK} = \frac{k}{l}\frac{OC}{OB} \quad \text{și}$$

$$\frac{OH}{OL} = \frac{l}{h}\frac{OA}{OC} \tag{3}$$

Conform legii lui R. J. Haüy (1784) raporturile $\frac{h}{k}$, $\frac{k}{l}$, $\frac{l}{h}$ sînt numere raționale simple și h, k, l sînt numere întregi și mici.

Poziția fețelor se mai definește prin cosinusurile pe care le face normala la față cu sistemul de axa de coordonate, numite cosinusuri directoare. Se observă că $OP = AO$ cos $POX = a$ cos $POX = b$ cos $POY = c$ cos POZ. Deci, raporturile între parametrii feței ABC sînt egale cu inversul raporturilor cosinusurilor:

$$a : b : c = \frac{1}{\cos\ POX} : \frac{1}{\cos\ POY} : \frac{1}{\cos\ POZ} \tag{4}$$

Poziția unei fețe HKL din cristal mai poate fi caracterizată prin ecuația feței:

$$x\frac{h}{a} + y\frac{k}{b} + z\frac{l}{c} = 0 \tag{5}$$

sau în alte moduri.

Totalitatea unghiurilor și parametrilor fețelor se numesc constante cristalografice.

Fețele se notează după sistemul parametric Michel Lévy, C. S. Weiss și Rose și sistemul parametric W. H. Miller (1839). Weiss și Rose folosesc trei axe de coordonate: OX spre observator, OY paralel cu observatorul și OZ perpendicular pe planul celor două. Aceste axe sînt orientate convențional față de elementele de simetrie ale cristalului, de exemplu sînt perpendiculare pe axe, pe plane sau paralele cu trei muchii ale cristalului. Parametrii a, b, c după axele OX, OY, OZ devin egali pentru un octaedru de exemplu, cu a. Cînd fața taie sensul pozitiv al axelor ea se notează (a, a, a). O față din octaedru care taie sensul pozitiv al axelor OX, OY și sensul negativ al axei OZ se notează $(a, a, \bar{a})$ etc.

Sistemul lui W. H. Miller utilizează pentru notația fețelor indicii h, k, l. Valorile negative se notează cu o bară deasupra indicelui. De exemplu, notația (100) reprezintă o față paralelă cu axele Y și Z. Axele se notează $[100] = X$, $[0\ 1\ 0\ ] = Y$, $[0\ 0\ 1] = Z$.

Repetarea regulată a vîrfurilor, fețelor și muchiilor, constituie simetria externă a cristalului. Simetria cristalului se pune în evidență

prin operaţii de simetrie, în cursul cărora cristalul nu-şi schimbă poziţia iniţială. Operaţia care pune în evidenţă existenţa axelor de simetrie este rotaţia. Se numeşte axă de simetrie A de ordinul n o direcţie în cristal în jurul căreia rotind cristalul cu 360° revine de n ori într-o poziţie identică cu cea iniţială şi se notează A^n. Se deosebesc axe de ordinul 2 sau digire (180°), de ordinul 3 sau trigire (120°), de ordinul 4 sau tetragire (90°) şi de ordinul 6 sau hexagire (60°). Axa de simetrie de ordinul cel mai mare a unui cristal se numeşte *axă principală de simetrie.*

Planul de simetrie al unui cristal împarte cristalul în două jumătăţi, care se comportă între ele ca un corp faţă de imaginea sa în oglindă. Operaţia care pune în evidenţă existenţa planelor este reflexia.

Se numeşte *centru de simetrie* un punct din interiorul cristalului, prin care ducîndu-se drepte în orice direcţie acestea determină segmente egale pînă la feţele, muchiile sau vîrfurile prin care trec. Se notează simbolic cu C.

Prin combinarea elementelor de simetrie după reguli cristalografice se obţin 32 de clase de simetrie (F. C. H e s s e l — 1830), în care se încadrează bine cristalele existente în natură, care se împart în şapte sisteme cristalografice.

Cele treizeci şi două clase de simetrie reflectă simetria externă a cristalului. Cele şapte sisteme cristaline şi cele 230 de grupe spţiale (v. mai jos) reflectă simetria internă a cristalelor. Totalitatea formelor poliedrice ale căror feţe pot fi raportate, ca poziţie în spaţiu, la aceleaşi axe cristalografice, formează un *sistem cristalografic.* Sistemul cristalin se determină prin unghiurile dintre feţe.

L. S o h n c k e (1879) şi A. S c h ö n f l i e s (1891) şi E. S. v o n F e d o r o w (1891) au putut obţine, combinînd elementele de simetrie, 230 tipuri de celule, numite *grupe spaţiale.*

Cristalele sînt formate din atomi, ioni, sau molecule, aranjaţi în nodurile unei reţele tridimensionale. Există atîtea reţele identice cîte feluri de atomi, ioni sau molecule constituie cristalul. Toate aceste reţele sînt întrepătrunse. Dacă se ia în considerare reţeaua unui fel de atomi, ioni sau molecule, ceilalţi atomi, ioni sau molecule, diferiţi de primii, sînt cuprinşi în celula reţelei considerate constituind motivul reţelei. Trebuie făcută distincţie între reţea şi motivul ei.

Se poate arăta că simetria reţelei, adică elementele ei de simetrie, este simetria dispoziţiei punctelor identice din reţea.

Din cele 32 de tipuri de simetrie posibile la cristale, numai şapte sînt posibile şi pentru reţele (v. Al. C o d a r c e a . Mineralogie. Vol. I. Cristalografia, 1965).

Totalitatea formelor poliedrice care satisfac aceeaşi formulă de simetrie (aceleaşi elemente de simetrie) se numeşte *clasă.*

Clasa care posedă cea mai înaltă simetrie posibilă în sistemul său identică cu cea a reţelei corespunzătoare se numeşte *holoedrică.* Cristalele care au mai puţine elemente de simetrie decît reţeaua lor posedă o simetrie

meriedrică. Cînd cristalul posedă jumătate din fețele formei simple holoedrice corespunzătoare, clasa se numește *hemiedrică.* Cînd clasa conține un sfert din numărul fețelor din clasa holoedrică corespunzătoare se numește *tetartoedrică.* O clasă *orgoedrică* posedă a opta parte din numărul fețelor formei simple holoedrice respective.

Există cinci clase ciclice (notate C_n unde n este ordinul axei de simetrie) ce conțin numai o axă de simetrie, patru clase diedre care conțin o singură axă de simetrie principală cu axe binare perpendiculare pe prima (notate cu simbolul D_n) și două clase cu mai multe axe de simetrie de ordin superior $n > 2$ (notate T și de formulă $3A^2 4A^3$ care reprezintă axele tetraedrului și cealaltă notată O și de formulă $3A^4 4A^3 6A^2$ care reprezintă axele octaedrului).

Giroida este o operație de simetrie complexă, compusă dintr-o rotație urmată de o reflexie față de un plan perpendicular pe axa de rotație. Există trei clase de simetrie giroide (notate S_n). La axele de simetrie se pot adăuga plane de simetrie. Combinînd clasele ciclice, clasa T, clasele cu giroide, clasele diedre cu plane de simetrie se obțin 18 clase. Clasele ciclice se pot combina cu plane de simetrie perpendiculare pe axele principale (notate C_{nh} unde h reprezintă un plan orizontal) sau paralele cu axele principale (notate C_{nv} unde v înseamnă un plan vertical). Clasele diedre se notează D_n. Simbolul claselor diedre este D_{nh} (unde h reprezintă un plan orizontal pe axa principală). Clasele giroide cu axe binare perpendiculare pe ele la care apar plane bisectoare (diagonale) se notează D_{nd}.

De exemplu notația O_h trebuie citită astfel : la axele octaedrului (O) se adaugă un plan orizontal (h) care fiind perpendicular pe o axă A^4, vor rezulta trei plane π perpendiculare pe cele trei axe A^4. Figura respectivă posedă un centru de simetrie din care cauză axele A^2 posedă șase plane perpendiculare pe ele. Aceasta este formula completă corespunzătoare simbolului $O_h = 3A^4\, 4A^3\, 6A^2\, 3\pi\, C6P$.

Cele șapte sisteme cristalografice sînt : cubic sau regulat, pătratic sau tetragonal, hexagonal, romboedric sau trigonal, rombic, monoclinic și triclinic.

1. Sistemul cubic este caracterizat prin trei axe cristalografice perpendiculare între ele și egale. Constantele cristalografice sînt $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Sistemul acesta conține cinci clase de simetrie. Formele simple sînt : cubul, octaedrul și tetraedrul. Cristalizează în acest sistem : cloratul de sodiu, clorura de amoniu, pirita, alaunul, blenda, galena, fluorina, diamantul, aurul, argintul, cuprul, granații, spinelii etc. Aproximativ 8 % din cristalele cunoscute aparțin sistemului cubic.

2. Sistemul pătratic este caracterizat prin existența a trei axe perpendiculare, dintre care două sînt egale. Elementele caracteristice sînt : axă de gradul patru, iar constantele cristalografice sînt $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ și $a = b \neq c$. Sistemul pătratic cuprinde șapte clase de simetrie. Formele

simple sînt : piramida pătratică, bipiramida pătratică, prisma tetragonală etc. Cristalizează în acest sistem : vulfenitul, scheelitul, calcopirita, zirconul, rutilul, anatasul, staniul, casiterita etc. Aproximativ 5 % din substanțele studiate cristalizează în acest sistem.

3. Sistemul hexagonal posedă patru axe cristalografice, dintre care trei sînt coplanare formînd unghiuri de 60 ° între ele, iar a patra, de ordinul 6, este perpendiculară pe acestea. Constantele cristalografice sînt: $a = a = a \neq b$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. Sistemul hexagonal are șapte, clase de simetrie. Formele simple sînt piramida hexagonală, bipiramida hexagonală, romboedrul, prisma hexagonală.

Cristalizează în acest sistem : nefelinul, dolomitul, cuarțul, apatitul, würtzita etc. Aproximativ 7 % din cristalele cunoscute aparțin acestui sistem.

4. Sistemul trigonal sau romboedric posedă trei axe egale înclinate cu unghiuri diferite de 90° ; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$. Parametrii corespunzători pe cele trei direcții sînt : $a = b = c$. Sistemul romboedric conține cinci clase de simetrie. Formele simple sînt : piramida trigonală, trapezoedrul trigonal, bipiramida trigonală, prisma trigonală etc. Cristalizează în acest sistem : periodatul de sodiu, cuarțul, cinabrul, fosfatul primar de argint, carborundul, benitoitul, arsenul, antimoniul, bismutul, calciul, magneziul, azotatul de sodiu etc.

5. Sistemul rombic sau ortorombic este caracterizat de existența a trei axe perpendiculare între ele. Parametrii sistemului sînt diferiți, unghiurile dintre axe sînt egale cu 90°. Acest sistem conține trei clase de simetrie. Formele simple sînt : piramida rombică, bipiramida rombică. Cristalizează în acest sistem : glostaritul, epsomitul, sulful, salpetrul, witeritul, stronțianitul, ceruzitul, aragonitul, baritina, olivina, stibina, calcosina etc. Aproximativ 28 % din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem.

6. Sistemul monoclinic sau clinorombic conține trei axe, dintre care una perpendiculară pe planul celorlalte două care pot forma un unghi diferit de 90°. Parametrii fețelor, după cele trei direcții, au valori diferite $a \neq b \neq c$ și unghiurile sînt $\alpha = \gamma = 90°$ și $\beta \neq 90$ °. În acest sistem nu apar forme simple. Cristalizează în acest sistem : acidul acetic, zahărul, ghipsul, ortoza, realgarul, sulful, selenul, auripigmentul, criolitul etc. Aproximativ 42 % din cristalele studiate aparțin acestui sistem.

7. Sistemul triclinic conține cristale care posedă cel mult un centru de simetrie. În acest caz, cei trei parametrii sînt diferiți $a \neq b \neq c$ și cele trei unghiuri ale axelor cristalografice sînt diferite de 90° : $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Sistemul conține două clase, una total asimetrică și alta care admite un centru de simetrie. Cristalizează în acest sistem : bicromatul de potasiu, albitul, anortitul etc. Cristalizează în acest sistem aproximativ 10 % din cristalele studiate.

J. W. Retgers (1856—1896) a arătat că elementele şi combinaţiile simple cristalizează de preferinţă în sisteme cu simetrie mare (cubic şi hexagonal), pe cînd combinaţiile complexe şi substanţele organice cristalizează în sisteme cu simetrie mică. Elementele şi combinaţiile diatomice nu cristalizează în sistemul triclinic.

Proprietăţile generale ale cristalelor. Cristalele prezintă proprietăţi scalare care nu depind de direcţie (căldura specifică şi masa specifică) şi proprietăţi vectoriale care depind de direcţie. Clivajul, translaţiile, creşterea şi dizolvarea, difracţia razelor X, sînt proprietăţi univectoriale sau polare. Proprietăţile optice, termice, magnetice, electrice şi duritatea sînt bivectoriale (proprietăţi cu aceeaşi valoare în ambele sensuri ale unei direcţii). Mineralele polimorfe prezintă densităţi diferite după sistemul cristalin. Corpurile cu aceeaşi formulă brută au densitatea mai mare în stare cristalină decît în cea amorfă. În serii izomorfe densitatea variază regulat.

Tipul de feţe determină morfologia (*morphe*=formă) cristalului. Combinarea feţelor de forme simple determină trachtul (*tracht*=port, costum) cristalului (cub cu cub piramidat etc.). Dezvoltarea unor feţe în detrimentul altora determină habitusul (aspectul exterior) mineralului. Habitusul poate fi tabular (sub formă de tablete), izometric (dezvoltarea uniformă a tuturor feţelor), prismatic, acicular etc. În timpul creşterii se modifică morfologia cristalului : unele feţe dispar şi altele apar. Într-un cristal cu viteza de creştere a feţelor echivalente *A* şi *C* egală şi a feţei *B* mai mare (fig. 175), această faţă va dispare transformîndu-se într-o muchie. Feţele cu viteză mare de creştere care se formează la începutul cristalizării, dispar în timpul creşterii şi rămîn feţele cu viteză mică de creştere. Acestea reprezintă planul de mare densitate. Muchiile şi vîrfurile corespund direcţiilor cu viteză de creştere maximă. Habitusul depinde de concentraţie, de curenţii din soluţie, de poziţia cristalului faţă de suport, de dizolvant şi de alte substanţe ce se găsesc în soluţie. Cristalele ideale sînt rare.

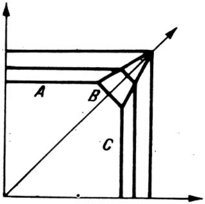


Fig. 175

Corpurile amorfe şi cele cristalizate în sistemul cubic sînt izotrope ; viteza luminii nu depinde în ele de direcţie, sînt monorefringente. Celelalte cristale sînt anizotrope ; o rază de lumină se desparte prin refracţie în două raze refractate, care se propagă cu viteze diferite în două direcţii deosebite (dublă refracţie). Dubla refracţie a spatului de Islanda ($CaCO_3$) se utilizează în construcţia nicolilor pentru producerea şi observarea luminii polarizate. Studiul cristalelor în lumină polarizată prezintă importanţă pentru determinarea sistemului cristalin şi a caracteristicilor cristalografice ale cristalelor. Indicele de refracţie la cristalele izotrope nu variază cu direcţia. La cele anizotrope variază.

STRUCTURA INTERNĂ A CRISTALELOR

Forma regulată a cristalelor și clivajul lor au sugerat prima dată lui A b b é R. J. H a ü y (1784) faptul că un cristal este constituit dintr-un număr mic de unități sau particule minuscule aranjate într-o formă corespunzătoare cu cea a cristalului ca atare. După A. B r a v a i s (1848), care a reluat ipoteza lui Haüy, simetria rețelelor cristaline se poate explica prin repetarea a 14 celule denumite grupe *de translație*, definite printr-un sistem de axe, unghiuri și parametrii. Fiecare substanță cristalină formează o rețea spațială proprie. Aceasta se caracterizează prin simetria ei, prin poziția particulelor și prin distanța dintre ele. Pentru a descrie un cristal este suficient să se cunoască o porțiune a lui, numită celulă elementară, care se repetă prin translație și reproduce cristalul (fig. 176). O celulă elementară este determinată cînd se cunosc dimensiunile laturilor (*a*, *b*, *c*), unghiurile dintre muchii, precum și poziția, numărul și felul particulelor care o compun.

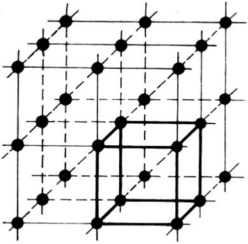


Fig. 176

Cristalografia fizică arată că natura rețelei cristaline determină forma geometrică, macroscopică a cristalului și proprietățile sale fizice. În planele reticulare, punctele materiale sînt foarte apropiate între ele și se nasc forțe de atracție. Aceste plane se pot dezvolta sub forma de fețe posibile ale cristalului. Coeziunea dintre plane de mare densitate este mai mică și cristalele clivează la solicitare pe aceste direcții dintre plane. Într-un cristal cubic simplu, planele de mare densitate sînt fețele cubului după care cristalul clivează. În rețeaua cubică centrată intern, planele de maximă densitate sînt planele perpendiculare pe axele binare, iar la rețeaua cubică cu fețe centrate, planele perpendiculare pe axa ternară.

Metode de determinare a structurii cristalelor. Un progres în cercetarea structurii interne a cristalelor l-a adus folosirea razelor X în al doilea deceniu al secolului XX. În deceniul următor a început folosirea în același scop a difracției fasciculelor de electroni (G. P. T h o m s o n , K i k u c h i — 1928).

M a x v o n L a u e (1912) a sugerat faptul că dacă razele X sînt de natură electromagnetică cu lungime de undă scurtă și dacă un cristal posedă o structură internă reticulară, atunci un fascicul de raze X lăsat să treacă printr-un cristal va da naștere unui fenomen de difracție producînd pe o placă fotografică franje de interferență. W. F r i e d r i c h și P. K n i p p i n g (1921) au lăsat să treacă un fascicul neomogen de raze X prin cristale de cuarț sau blendă și au obținut figurile de interferență

pe o placă fotografică, demonstrînd astfel natura ondulatorie a razelor X și structura discretă ordonată a cristalelor. Lungimea de undă a razelor X este invers proporțională cu numărul de ordine al elementului din anticatod (legea lui Moseley) ca și intensitatea curentului întrebuințat.

Haga și Wind (1899 — 1903), folosind o fantă în formă de V pentru difracția razelor X, au arătat că se produc franje de interferență pe un ecran în spatele fantei în jurul unei benzi centrale nedeviate (fig. 177). Interferența razelor difractate (deviate) de fantă este pozitivă sau negativă, după cum diferența de drum este un număr par sau impar de $\frac{\lambda}{2}$. Însemnînd cu d lărgimea fantei, cu α unghiul razei deviate și cu λ lungimea de undă, între aceste mărimi există relația :

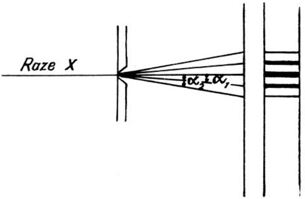


Fig. 177

$$d \sin \alpha = n\lambda \,;\; n = 1,\, 2,\, 3 \ldots . \qquad (6)$$

Deschiderea fantei (obstacolul) trebuie să fie de același ordin de mărime cu lungimea de undă cu care se lucrează. Cu metoda fantei în V, A. Sommerfeld (1912) a putut să calculeze lungimea de undă a razelor X care era de ordinul 0,4 Å.

Max von Laue a sugerat ideea că un cristal poate înlocui rețelele obișnuite de difracție. Verificarea acestei idei a arătat că distanțele interatomice sau interionice din rețelele cristaline sînt de ordinul 10^{-8} cm. Cercetarea structurii cristalelor cu raze X stabilește simetria rețelei cristaline, determină parametrii acesteia și natura, numărul și locul particulelor materiale din rețea. În acest scop se folosește metoda Laue, Bragg, Debye-Scherrer și metoda cristalului rotitor.

Metoda Laue. Această metodă a fost examinată de P. Knipping și W. Friedrich, cu ajutorul unui tub de raze X (50-80 KV), care emite un fascicul policromatic (radiație albă). Acesta este delimitat de fante și cade pe un cristal cu o axă cristalografică paralelă cu fasciculul. În spatele cristalului, o placă fotografică este impresionată de fasciculul incident și de razele difractate în cristal, sub forma unor pete de intensități și mărimi diferite care, după developare, constituie diagrama Laue a cristalului respectiv (fig. 178). Dispoziția punctelor de pe, Lauegramă sugerează simetria cristalului. Se observă axa de ordinul 6 și planele de simetrie care trec prin aceste axe. Metoda nu pune în evidență centre de simetrie.

Luînd în considerare difracția razelor X de un șir reticular de atomi (fig. 179) se constată că razele difractate interferează. Intensitatea este maximă dacă diferența de drum între frontul undei incidente (de unghi α_0)

şi frontul undei difractate (de unghi α) este un număr întreg de λ care satisface relaţia :

$$n\lambda = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) \quad (7)$$

care rezultă din explicitarea diferenţei de drum $\Delta = a_1 a_2' - a_1' a_2$. În relaţia (7) n este un număr întreg ($n = 1, 2, 3 \ldots$) numit *ordinul difracţiei* şi a este distanţa între atomii şirului reticular. Fiindcă atomii difractă razele X incidente sub o infinitate de direcţii, pentru acelaşi unghi de incidenţă

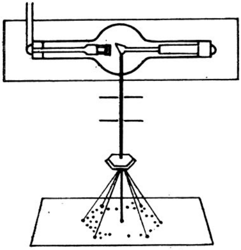


Fig. 178

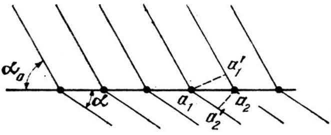


Fig. 179

al razelor X iau naştere, pentru alte ordine de difracţie, conuri de difracţie cu vîrful în centrul atomului. Pentru o incidenţă normală, conurile sînt nişte hiperbole simetrice în raport cu cea de ordinul zero (fig. 180), fapt verificat la substanţele fibroase. Pentru un sistem tridimensional de atomi se iau în considerare concomitent trei ecuaţii Laue de tipul (7). Punctele de intensitate maximă se găsesc la intersecţia suprafeţelor conice ce rezultă din difracţie. Lauegrama este determinată de unghiurile, de parametrii reţelei şi de unghiurile fasciculului incident cu şirurile reticulare.

Metoda Bragg (W. H. Bragg şi W. L. Bragg — 1913). Un fascicul monocromatic de raze X cade pe suprafaţa unui cristal sub unghiul de incidenţă α (fig. 181) şi se reflectă. Diferitele plane reticulare reflectă şi ele razele X. Razele reflectate produc o impresionare a plăcii fotografice, dacă diferenţa de drum Δ dintre două raze este un număr întreg de λ:

$$\Delta = AB - BN = DN = AD\sin\alpha = 2d\sin\alpha = n\lambda \quad (8)$$

Aceasta este relaţia Wulf-Bragg. Variind pe α se obţin maxime de interferenţă de diferite ordine $n = 1, 2, 3 \ldots$ Cunoscînd pe λ şi pe diferiţii α corespunzători ordinelor n se poate calcula d. Pentru determinarea parametrilor reţelei cristaline trebuie să se efectueze reflexii pe feţele fundamentale (100), (010), (001). Aparatura (fig. 182) necesară aplicării metodei Bragg (spectrometru de raze X) constă dintr-un tub de raze X, din fanta

1, un cristal așezat pe un goniometru *2* și din camera de ionizare *3*, prevăzută cu un galvanometru *4*. Cristalul se rotește, astfel încît în camera de ionizare, ce se rotește de două ori mai repede, să se poată prinde reflexiile de ordinul 1, 2, 3 corespunzătoare unghiurilor α_1, α_2, α_3 citite la goniometru. Cînd o rază X reflectată, care satisface relația lui Bragg, pătrunde în camera

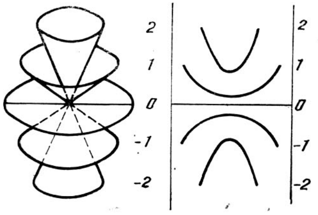


Fig. 180

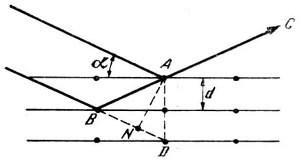


Fig. 181

de ionizare, apare un curent de ionizare citit la galvanometru, proporțional cu intensitatea razei reflectate și invers proporțional cu ordinul spectrului.

Metoda Debye-Scherrer-Hull (*metoda pulberilor*). Metodele de mai sus necesită monocristale. Metoda elaborată de P. D e b y e , P. S c h e r r e r

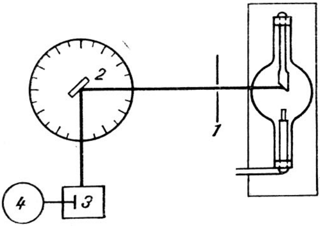


Fig. 182

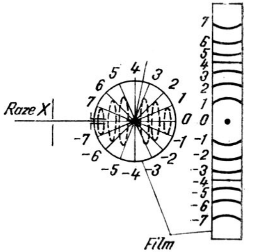


Fig. 183

(1916) și A. H u l l (1917) utilizează o pudră cristalină fină (10^{-6} — 10^{-3} cm). Substanța se introduce într-un tub de sticlă Lindemann, puțin absorbantă (fig. 183), care se așază în centrul unei camere cilindrice de plumb prevăzută cu două orificii, unul pentru razele X monocromatice ce intră în cameră și altul pentru cele nedeviate. Un film circular înconjoară

proba pe pereţii camerei. Proba se roteşte cu un mecanism şi fiind constituită din numeroase cristale, vor exista plane reticulare ce prezintă înclinaţii diferite faţă de fasciculul incident. Se vor găsi întotdeauna plane astfel orientate, încît să satisfacă relaţia lui Wulf-Bragg. Razele reflectate sînt dispuse sub forma unor suprafeţe conice ce corespund diferitelor ordine. Acestea apar în ordinea indicilor (100) (110). (111) etc. Măsurînd distanţele dintre linii se determină unghiul α corespunzător ordinului diferitelor reflexii, din relaţia :

$$\frac{D}{R} \cdot \frac{360}{2\pi} = 2\alpha \tag{9}$$

unde D este jumătatea distanţei dintre două linii simetrice. Rezultă că dacă $D = \alpha$, atunci $R = 28{,}7$ mm. Deci, la această rază a camerei, D, în mm, este tocmai egal cu α, în grade.

Pulberea de LiF supusă unui fascicul de raze X produse de un anticatod de cupru ($\lambda = 1{,}549 . 10^{-8}$ cm) prezintă o serie de linii pe o peliculă fotografică. Acestea corespund la unghiurile 37°8, 44°2 etc. Se calculează $\sin \frac{\alpha}{2}$ care este 0,323, respectiv 0,377 etc. Ştiind că este vorba de o substanţă care cristalizează în sistemul cubic pentru care este valabilă relaţia $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ se poate observa că $\frac{\lambda}{2a} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ trebuie să fie o constantă.

Pe baza acestui fapt se pot alege uşor prin încercări indicii h, k, l. Pentru cele două unghiuri raportul $\frac{\lambda}{2a}$ este 0,187 şi 0,189 şi indicii 111 şi respectiv 200. Din relaţia $\frac{\lambda}{2a} = 0{,}187$ rezultă $a = 4{,}11 . 10^{-8}$ cm. În acest fel se determină distanţa reticulară a, a cristalului de fluorură de litiu. Trebuie să se ţină seama că în realitate se măsoară mult mai multe unghiuri de difracţie. Dacă cristalul este cubic, toate dau aceeaşi valoare pentru a. Pentru alte sisteme cristaline, între constantele reţelei şi unghiurile de difracţie relaţiile sînt mai complicate.

O pulbere amorfă nu produce figuri de interferenţă.

Metoda cristalului rotitor. Această metodă a fost elaborată de M. de Broglie (1913 – 1914), H. Seemann (1919), E. Schiebold (1919) şi M. Polanyi (1921). Un monocristal este rotit în planul de incidenţă al unui fascicul monocromatic de raze X. Cristalul reflectă razele X. Planele reticulare paralele cu axul de rotire (hko) produc o linie ecuatorială, cele înclinate ($hk1$), ($hk2$) etc. produc puncte luminoase pe o placă fotografică de o parte şi de alta (fig. 184) a liniei ecuatoriale, care pot fi considerate ca reflexii de ordinul 0, 1, 2 ... Cu relaţia $d \sin \alpha = n \lambda$ se calculează d, fiindcă α se determină ca la metoda Debye-Scherrer. Experi-

ența se repetă pentru ceilalți parametrii ai rețelei cu cristalul *1* în poziții potrivite (fig. 185), înregistrînd rezultatul pe placa fotografică *2*.

D e t e r m i n a r e a s t r u c t u r i i c r i s t a l i n e a c l o r u r i i d e s o d i u . Se va aplica metoda Bragg. Sarea cristalizează în sistemul cubic. Rețeaua ei poate fi cub simplu, cub centrat, sau cub cu fețe centrate. Mineralul prezintă fețe de cub (100) și rareori de dodecaedru romboidal (110) sau de octaedru (111). Reflexiile de ordinul 1 pe aceste fețe se efec-

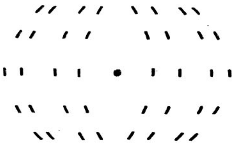


Fig. 184

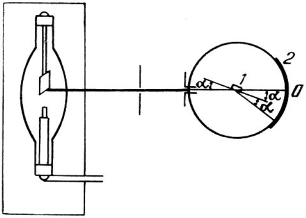


Fig. 185

tuează sub unghiurile : $\alpha = 5{,}9°$ pentru (100) ; $\beta = 8{,}25°$ pentru (110) și $\gamma = 5{,}1°$ pentru (111). Între sinusurile unghiurilor respective și distanțele reticulare paralele cu fețele de cub, dodecaedru romboidal și octaedru există deci relația :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = \sin\alpha : \sin\beta : \sin\gamma =$$

$$= \sin 5{,}9° : \sin 8{,}25° : \sin 5{,}1° = 1 : 1{,}41 : 0{,}867 = \quad (10)$$

$$= 2 : 2\sqrt{2} : \sqrt{3} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Raportul acesta se poate calcula din considerații, geometrice. La cubul simplu, distanța între planele reticulare cu fețe de cub este a, între planele reticulare de dodecaedru romboidal este $\frac{a}{\sqrt{2}}$ și între cele de octaedru, $\frac{a}{\sqrt{3}}$ (fig. 186). Dacă se consideră latura cubului ca unitate se obțin rapoartele :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} \quad (11)$$

Pentru un cub centrat intern, un raţionament analog duce la valorile :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3} \tag{12}$$

iar pentru un cub cu feţe centrate, acest raport este :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2} \tag{13}$$

Deci, clorura de sodiu cristalizează în cub cu feţe centrate.

Intensitatea spectrelor creşte cu densitatea planelor reticulare şi cu masa atomică a particulelor din plane. Dacă în nodurile reţelei s-ar afla

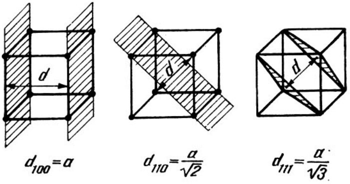


Fig. 186

molecule, puterea de reflexie a diferitelor plane ar trebui să fie aceeaşi, ceea ce nu se constată. Sodiul are o putere de reflexie mai mare decît clorul.

Cu ajutorul dispozitivului din fig. 182, spectometrul de raze X, se cercetează intensitatea de reflexie a razelor X pe diferite feţe. În momentul producerii unei interferenţe pozitive, radiaţia reflectată pătrunde în camera de ionizare. Radiaţiile X ionizează gazele. Curentul produs este transmis la electrometru, care măsoară intensitatea sa.

Admiţînd că planele reticulare, paralele cu feţele de octaedru, sînt alcătuite succesiv din atomi de clor şi de sodiu se poate explica variaţia intensităţii reflexiei pe feţe. Aceasta scade paralel cu creşterea ordinului de reflexie pe feţe în ordinea (100), (110) şi (111). Pe faţa (111), reflexiile de ordinul 1 şi 3 sînt aproape anulate, iar cele de ordinul 2 sînt puternice dată fiind diferenţa de absorbţie a sodiului, mai slabă (fig. 187). Or, două plane de sodiu intercalează un plan de clor cu absorbţie mai puternică. Aceste consideraţii duc la structura reţelei clorurii de sodiu dată în fig. 188. Pentru reflexia de ordinul 1 al feţei de cub, latura cubului elementar este, dacă se lucrează cu K_{α} a paladiului :

$$a = 2d_{100} = \frac{\lambda}{\sin \alpha} = 5{,}628 \text{ Å sau } d_{100} = 2{,}814 \text{ Å}.$$

Cunoscînd pe λ se poate determina constanta d a rețelei și apoi din relația de mai jos numărul lui Avogadro. Densitatea clorurii de sodiu este $\rho = 2,164$ g/cm³. Un mol de clorură de sodiu ocupă volumul molar :

$$V = \frac{M}{\rho} = 58,46 : 2,164 = 26,92 \text{ cm}^3$$

Volumul molar V conține $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ atomi de sodiu și un număr egal de atomi de clor. Aceștia fiind așezați în vîrfurile unor cuburi,

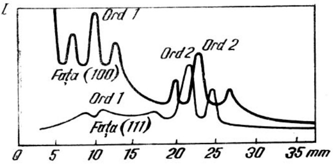


Fig. 187

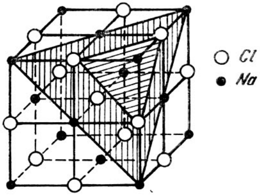


Fig. 188

distanța dintre doi atomi de sodiu și clor sau distanța dintre două plane va fi :

$$d = \sqrt[3]{\frac{26,92}{2 \cdot 6,023 \cdot 11^{23}}} = 2,814 \text{ Å}$$

Existența ionilor în cristale. S-a demonstrat mai sus că în nodurile rețelei nu există molecule, ci atomi de sodiu și de clor. Nu este clar, însă, dacă este vorba de atomi sau ioni.

P. Debye (1918) a arătat că difracția razelor X este determinată de electronii atomilor și că intensitatea spectrului de raze X este proporțională cu numărul electronilor din jurul nucleelor. În urma acestor considerații s-a putut imagina o experiență hotărîtoare. Pentru un cristal de fluorură de sodiu în cazul existenței ionilor Na^+ și F^-, aceștia posedă un înveliș identic de 10 electroni, pe cînd atomii de Na și F trebuie să posede 11 și respectiv 9 electroni. Intensitatea punctelor de difracție poate fi egală, în primul caz și diferită în al doilea. Experiența confirmă primul caz, adică existența ionilor în cristale.

Calculul structurii cristalelor. Se alege o celulă dintr-o rețea cu parametrii a, b, c și un sistem convenabil de axe de coordonate. Se consideră de exemplu x, y, z coordonatele unui atom în direcția axelor. Se admite că un fascicul de raze X este reflectat de planul (hkl) care trece prin atomul cu coordonatele x, y, z și paralel cu cel ce trece

prin origine. Diferenţa de fază dintre fronturile de undă pe cele două plane este :

$$\Phi = 2\pi n \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c}\right) \tag{14}$$

sau

$$\Phi = 2\pi n \; (hu + kv + lw)$$

unde n este ordinul reflexiei şi u, v şi w sînt raporturile axelor la parametrii respectivi. Pentru a determina amplitudinea razelor X reflectate de cristal este necesar să se cunoască amplitudinile undelor reflectate de planele de atomi şi să se combine acestea cu diferenţa respectivă de fază. Difracţia fiecărui plan depinde de numărul atomilor, număr constant pentru plane de acelaşi tip şi de amplitudinea medie a difracţiei produsă de fiecare atom ce ocupă planul (factor de difracţie atomică f). Din regula combinării armonicelor simple a undelor urmează că amplitudinea rezultantă a reflexiilor (hkl) [notată F (hkl) şi numită amplitudinea structurii] este dată de pătratele valorilor lor absolute.

$$[F\ (hkl)]^2 = (f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B \ldots)^2 + (f_A \sin \Phi_B + + f_B \sin \Phi_B + \ldots)^2 \tag{15}$$

unde A, B, C ... sînt diferiţii atomi ai celulei elementare. Pentru reţele cu centre de simetrie, sinusurile sînt nule. Deci :

$$[F(hkl)]^2 = [2\,(f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B + \ldots)]^2 \tag{16}$$

Deci informaţiile asupra intensităţilor, vor da, prin relaţiile de mai sus, indicaţii asupra coordonatelor atomilor.

Factorul de difracţie este dat de relaţia :

$$f = \int_0^\infty \mathrm{W}\ (r) \frac{\sin \Phi}{\Phi}\, \mathrm{d}r \tag{17}$$

unde $\Phi = 4\ \pi\ r \sin \theta/\lambda$ şi $\mathrm{W}(r)\,\mathrm{d}r$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul (cel ce provoacă difracţia) între straturile r şi $r + \mathrm{d}r$ de centrul atomului (θ este unghiul de incidenţă). Factorul f poate fi calculat pentru diferite valori $\sin\ \theta/\lambda$ ale oricărui atom. Valorile lui f pot fi introduse în relaţia (15), spre a determina pe $F(hkl)$ pentru diverse plane.

Admiţînd că nu există un cristal perfect, ci unul sub formă de mozaic, dacă E este energia totală reflectată, ω — viteza de rotaţie a cristalului şi I — intensitatea radiaţiei incidente ce cade pe cristal într-o secundă, atunci rezultă :

$$R = \frac{E\omega}{I} \tag{18}$$

unde R se numeşte *reflexia integrată* şi este o măsură a intensităţii reflexiei. Teoretic R (hkl) are expresia :

$$R\,(hkl) = \frac{n^2\,e^4}{m^2\,c^4} \cdot [F(hkl)]^2 \frac{\lambda^3}{2\mu \sin^2 \theta} P \tag{19}$$

unde n este numărul de celule elementare pe 1 cm³ de cristal ; e—sarcina electronului ; m—masa atomului ; c—viteza luminii ; λ — lungimea de undă a razelor X ; μ — coeficientul de absorbţie şi P — factorul de polarizare $(1 + \cos^2\, 2\theta/2)$ pentru lumină nepolarizată incidentă.

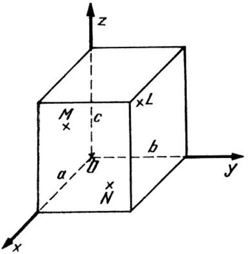


Fig. 189

Într-o reţea cubică cu feţe centrate formată din atomi identici, în total sînt patru atomi pe celulă, notaţi O, L, M, N (fig. 189). Dacă O se găseşte în centrul axelor, u, v, w sînt rapoartele de mai sus atunci punctele O, L, M, N sînt reprezentate prin indicii (000), $\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$ şi $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$.

Ţinînd seamă de relaţiile (14) şi (16) rezultă :

$$F\,(hkl) = f\,(\cos\theta + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k\right) \tag{20}$$

Sinusurile sînt nule fiindcă O este un centru de simetrie sau de inversiune. Ecuaţia (20) se poate scrie sub forma :

$$F(hkl) = 4f \cos\pi\,(h + k + l) \cos\frac{1}{2}\pi\,(k + l) \cos\frac{1}{2}\pi(h + l) \cos\frac{1}{2}\pi\,(h + k) \tag{21}$$

Ecuaţia $F(hkl)$ este nulă, cu excepţia cazului cînd $(k + l)$, $(h + l)$ şi $(h + k)$ sînt pari sau h, k, l sînt toţi pari sau impari. Deci, o reţea cubică cu feţe centrate dă reflexii numai atunci cînd h, k, l, sînt toţi pari sau toţi impari, de exemplu : (111) ; (200), (220), (222) şi nu dă reflexii după plane de tipul (100), (110), (210) etc. Pentru o reţea cubică simplă (h, k, l) pot avea orice valori, iar pentru una cubică centrată, indicii trebuie să fie pari. Determinînd indicii reflexiilor se poate determina tipul reţelei.

Trialanaliza. În relaţia (20) nu se cunoaşte $F\ (hkl)$, dar dacă se măsoară reflexia integrată $R(hkl)$ după un plan, se poate calcula $F(hkl)$. Dacă se pleacă de la anumite modele structurale se poate calcula $F(hkl)$ pentru reflexii de diferite ordine şi plane, cu ecuaţia (15). Structura ale cărei coordonate dă rezultate pentru amplitudinea structurii $F(hkl)$ în acord cu cea determinată experimental din intensităţi [ecuaţia (19)] este corectă. Trialanaliza este o metodă prin încercări (*Trial* = încercare).

Sinteza Fourier. W. H. Bragg (1915), A. H. Compton (1926), şi W. L. Bragg (1919) au folosit seriile Fourier la elucidarea structurii cristalelor. Fiindcă un cristal are o periodicitate regulată, difracţia razelor X prin cristal poate fi reprezentată de o funcţie complicată în trei dimensiuni. O mărime periodică, de o coordonată x, se poate dezvolta într-o serie Fourier :

$$F\ (x) = A_0 + A_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a} + \alpha_1\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a} + \alpha_2\right) + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{2\pi\, nx}{a} + \alpha_n\right) \tag{22}$$

unde A este amplitudinea, α — faza şi a este distanţa după care funcţia se repetă. Densitatea difracţiei prin cristal, deci densitatea electronică, este :

$$\rho\ (x, y, z) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} A\ (hkl) \cos\left(\frac{2\pi hx}{a} + \frac{2\pi ky}{b} + \frac{2\pi lz}{c} + \alpha_{hkl}\right) \tag{23}$$

sau :

$$\rho\ (x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F\ (hkl) \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \tag{24}$$

În ultima relaţie, V este volumul unei celule elementare care posedă centrul de inversie. Relaţia (24) permite, în principiu, găsirea unei soluţii a structurii. Dacă se cunosc dimensiunile celulei elementare şi $F(hkl)$ se determină din intensităţile razelor X pentru un mare număr de h, k, l, atunci se poate calcula seria Fourier triplă pentru diferite valori ale coordonatelor x, y, z, deci un model spaţial care să arate variaţia densităţii electronice în spaţiu. Atomii sînt plasaţi în locurile cu densitate maximă. Deoarece relaţia (23) conţine pătratul lui $F(hkl)$, semnul mărimii respective este nesigur. Trebuie să se dispună de informaţii asupra coordonatelor atomilor în cristal cel puţin pentru cei mai importanţi atomi. Aceasta se foloseşte pentru a determina semnul respectiv şi constantele de fază. Sinteza Fourier dă mai exact coordonatele celulei elementare.

Evaluarea seriei Fourier triple necesită numeroase măsurători de intensitate. Pentru simplificare se consideră proiecţii în jurul unei axe

de coordonate. Astfel, pentru o proiecţie paralelă cu axa a, deci în planul (100), densitatea electronică este :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{C} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F\,(0\;k\;l) \cos 2\pi \left(\frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \tag{25}$$

unde C este suprafaţa celulei proiectată în direcţia respectivă. În felul acesta, metoda poate fi folosită mai uşor.

Se face un studiu preliminar al structurii pentru a trage concluzii asupra semnului $F(hkl)$. Apoi, cu circa o sută de măsurători de intensitate se efectuează sinteza Fourier. Densitatea de electroni se calculează pentru fiecare proiecţie, pentru diferite valori ale coordonatelor. Rezultatele se concretizează în diagrama de egală densitate electronică. În poziţiile de maximă densitate electronică se găsesc atomii.

Diagramele Fourier permit determinarea distanţelor dintre atomi, a numărului de electroni ce gravitează în jurul atomilor şi a modului de organizare a ionilor sau atomilor în reţea (fig. 190). S-a stabilit că în jurul nucleului de sodiu gravitează 10,08 electroni, iar în jurul nucleului de clor, 17,84 electroni. Din aceeaşi diagramă rezultă că în spaţiul dintre ionii de Na^+ şi Cl^- densitatea norului de electroni este nulă. Este vorba de o legătură ionică, care se realizează fără suprapunerea norilor de electroni.

În diamant există, dimpotrivă, o legătură covalentă dovedită şi prin analiză Fourier (fig. 191). În acest caz, densitatea norului de electroni între doi atomi de carbon vecini nu scade niciodată la zero. Aceasta reflectă

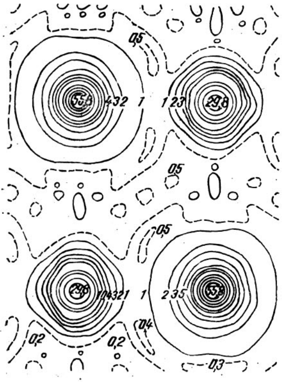


Fig. 190

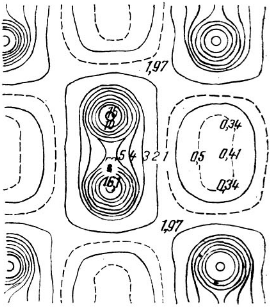


Fig. 191

o suprapunere a norilor de electroni. Sinteza Fourier se face fără determinări preliminare de structură, cînd există două substanțe ce nu diferă decît printr-un centru de difracție important. Astfel, în alaunul de cesiu, ionul cesiu C_s^+ are o contribuție pozitivă mare la amplitudinea $F(hkl)$, dat fiind numărul său atomic mare față de potasiu, în alaunul de potasiu. Dacă valoarea $F(hkl)$ pentru o reflexie dată (hkl), crește prin substituția potasiului cu cesiul, atunci $F(hkl)$ este pozitiv și invers pentru valoarea negativă (I. M. C r o k — 1927, C. A. B e e v e r s și H. L i p s o n — 1935; J. M. R o b e r t s o n — 1936).

TIPURI DE REȚELE CRISTALINE

După natura forțelor care interacționează între particulele componente, cristalele se clasifică în modul următor : 1) cristale cu rețele moleculare, în care forțele din interiorul moleculelor, care reprezintă unitatea ce ocupă diferitele noduri ale rețelei, sînt de natură covalentă, iar forțele dintre molecule sînt forțe van der Waals ; 2) cristale cu rețele atomice în care există legături covalente între atomii care le compun ; 3) cristale cu rețele ionice în care se exercită, între ioni, forțe de natură electrostatică ; 4) cristale cu rețele metalice și aliaje. Această clasificare nu este rigidă. Există multe cristale intermediare. Există cristale care conțin mai multe tipuri de legături în același timp. Pe măsură ce crește caracterul covalent al legăturii se trece de la rețele ionice, prin rețele stratificate, la rețele moleculare.

Rețele ionice tridimensionale. *Rețeaua clorurii de cesiu.* Ionii de cesiu ocupă vîrfurile unui cub, iar cei de clor, centrul cubului, sau invers. Deci este o rețea cubică centrată. Numărul de coordinație al clorului este 8, întrucît în jurul clorului există opt ioni de cesiu. Numărul de coordinație al cesiului este tot 8.

Ionul de clor aparține numai acestei celule, deci există un ion de tip A (Cl^-) pe celulă (fig. 192). Ionii de cesiu din vîrfurile cubului aparțin concomitent la 8 cuburi. Deci, pe cubul dat există $8/8 = 1$ ion B (Cs^+). Rețeaua clorurii de cesiu este de tipul AB.

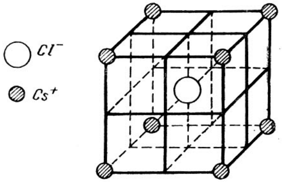


Fig. 192

Constanta rețelei este $a = 4{,}562$ Å. Rețeaua reproduce cristalul printr-o translație pe direcția diagonalelor cubului. Clorura de cesiu este dimorfă . Forma α este stabilă pînă la 460°C cînd trece în forma β, care cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu, cu numărul de coordinație 6. Creșterea temperaturii duce la scăderea numărului de coordinație. Crista-

lizează în acest tip de rețea : CsBr, CsI, TlCl, TlBr, NH_4Cl peste 184,3°C, NH_4Br peste 137,8°C și NH_4I peste — 17,6°C.

Rețeaua clorurii de sodiu. Este o rețea cubică centrată avînd și fețe centrate. Ionii de clor ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul acestuia, iar ionii de sodiu ocupă vîrfurile cubului și centrele fețelor sau invers. Numărul de coordinație este 6, întrucît fiecare ion de clor posedă într-o primă vecinătate 6 ioni de sodiu și invers. Deci numărul de coordinație este 6/6. Constanta acestei rețele este $a = 5{,}628$ Å.

Aceasta este o rețea de tip AB. Astfel opt ioni de sodiu din vîrfurile cubului (fig. 188) aparțin fiecare la opt cuburi și deci sînt 8/8 = 1 ion de tip A. La aceștia se adaugă ionii de pe mijlocul celor șase fețe. Cum fiecare față aparține la două cuburi, înseamnă că pe celulă sînt 6/2 = 3 ioni de tip A. Deci în total patru ioni de tip A(Na^+). Analog sînt în total patru ioni de tip B (Cl^-). Deci, raportul între ioni este de 4A : 4 B sau A/B. Se observă din celulă că nu există molecule NaCl.

Cristalizează în acest tip de rețea halogenurile : MF (M = Li, Na, K Rb, Cs), MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs), MBr (M = Li, Na, K, Rb), MI (M = Li, Na, K, Rb), oxizii MO(M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, V, Mn, Fe, Co, Ni), sulfurile MS(M = Mg, Ca, Sr, Ba), telururile MTe (M = Ca, Sr, Ba), PbS etc.

Rețeaua fluorinei CaF_2. În acest tip de rețea, ionii de calciu formează un cub cu fețe centrate. Ionii de fluor formează un cub mic în interiorul cubului mare (fig. 193). Numărul de coordinație al ionilor de calciu este 8. Deci un ion de calciu de pe o față posedă patru ioni de fluor în celula reprezentată în figură și patru ioni de fluor în celula următoare. Un ion de flour (B)

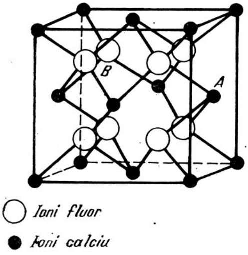


Fig. 193

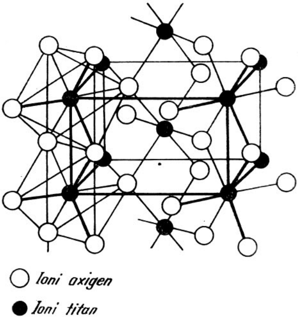


Fig. 194

posedă numărul de coordinație 4. Fluorina formează o rețea de tip AB_2. Pe celulă sînt $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 1 + 3 = 4$ ioni de calciu la care corespund 8 ioni de fluor. Raportul este $8 : 4 = 2 : 1$.

Cristalizează în acest tip de rețea fluorurile de Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Cd, Eu, $SrCl_2$, ThO_2, CeO_2, PrO_2, UO_2, HfO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2. Dacă se inversează poziția cationilor cu a anionilor, se obține rețeaua antifluorinei. Cristalizează în acest tip de rețea Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O.

Rețeaua rutilului TiO_2. Această combinație cristalizează în sistemul pătratic. Fiecare ion de titan este înconjurat de șase ioni de oxigen și fiecare ion de oxigen este înconjurat de trei ioni de titan (fig. 194). Cristalizează în acest tip de rețea fluorurile : MF_2 (M = Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn) și oxizii MO_2((M = Sn, Ge, Pb, V, Nb, Te, Mn, Ru, Os, Ir).

Rețeaua calcitului. Carbonatul de calciu este dimorf : calcitul cristalizează în sistemul trigonal, iar aragonitul în cel rombic. Rețeaua calcitului provine din cea a clorurii de sodiu prin turtirea după o diagonală a cubului, aceasta transformîndu-se astfel într-un romboedru. Poziția ionilor de sodiu este ocupată de ionii de Ca^{2+}, pe cînd cea a ionilor de Cl^- este ocupată de ionii CO_3^{2-}. Ionii de carbonat au structură plană cu unghiuri de 120° între doi atomi de oxigen legați la atomul de carbon. Orientarea ionilor CO_3^{2-} este de așa natură încît să permită o împachetare maximă (fig. 195). În rețeaua calcitului cristalizează $LiNO_3$, $NaNO_3$, MCO_3

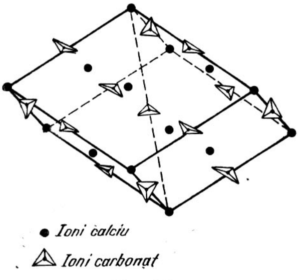


Fig. 195

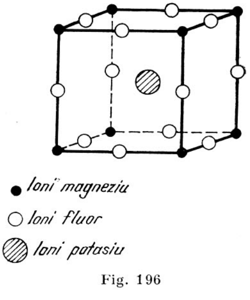


Fig. 196

(M = Mg, Zn, Cd, Ca), MBO_3(M = Sc, In, Y). Ionii carbonat sînt grupați într-un spațiu restrîns, ceea ce reflectă legături covalente, pe cînd între ionii de calciu și de carbonat se exercită legături ionice, mai slabe și la distanță mai mare. Două grupe carbonat din două plane paralele sînt rotite cu 60° una față de alta, ceea ce determină simetria cristalului.

Rețeaua perowskitului. Metatitanatul de calciu $CaTiO_3$, numit perowskit, și o serie de alți compuși cu formulă asemănătoare prezintă rețele ionice tridimensionale asemănătoare (fig. 196). În rețeaua $KMgF_3$ de tip perowskit, ionii de potasiu ocupă centrul cubului, ionii de magneziu vîrfurile cubului și ionii de fluor, mijlocul laturilor. Acestei celule îi aparțin $12/4 = 3$ ioni de fluor, $8/8 = 1$ ion de magneziu și 1 ion de potasiu. Deci, formula compusului este $KMgF_3$.

Numărul de coordinație al potasiului este 12. Numărul de coordinație al magneziului este 6. Acesta ocupă un gol octaedric în jurul fiecărui vîrf format din ioni de fluor.

Rețeaua cubică de perowskit se formează cînd între razele ionilor din formula ABO_3 există relația:

$$r_A + r_0 = t\sqrt{2}\,(r_B + r_0) \tag{26}$$

unde t este un factor de toleranță. Cristalizează în rețeaua cubică de tip perowskit: $LaAO_3$ (A = Fe, Mn, Cr), KAF_3(A = Mg, Ni, Zn), $SrAO_3$(A = = Ti, Zr, Sn, Hf), $BaAO_3$(A = Zr, Sn, Ce, Pr, Th, Ti).

Rețeaua spinelilor. Spinelii formează o serie izomorfă care cristalizează în sistemul cubic. Spinelul are formula $MgAl_2O_4$ sau în general AB_2O_4 unde A = Mg, Ni, Cd, Zn și B = Al, Cr, Fe.

Un compus ca $MgAl_2O_4$ nu conține în rețea grupe AlO_2^-, ci rețeaua este a unui compus ionic tridimensional format din ionii Mg^{2+}, Al^{3+}, O^{2-}.

Rețeaua cubică compactă conține 32 ioni de oxigen pe celulă, ionii A ocupînd golurile tetraedrice și ionii B golurile octaedrice. În celula elementară există opt goluri tetraedrice și 16 goluri octaedrice (fig. 197). Un ion de oxigen din stratul al doilea se plasează în deschiderea triunghiulară din primul strat spre a se împacheta cît mai bine. În mod mai clar spinelul reprezintă o suprapunere a două straturi de tip *a* și *b* (fig. 198) în

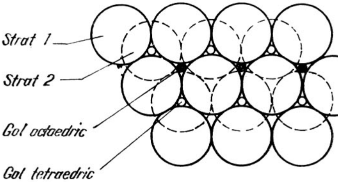


Fig. 197

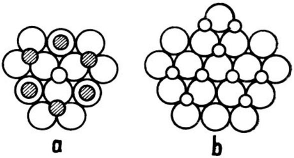


Fig. 198

care atomii hașurați reprezintă atomii A în compusul AB_2O_4, care ocupă goluri tetraedrice. În spinelii „inverși", notați $B(AB)O_4$, numai jumătate din golurile tetraedrice sînt ocupate de atomii A și jumătate de atomii B. Resturile atomilor B împreună cu A ocupă cele 16 poziții octaedrice la întîmplare. În acest sens magnetitul $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$ manifestă o puternică conductivitate (200 Ω^{-1} cm^2) fiindcă este posibil un schimb

continuu între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} în cele 16 poziții (E. Y. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeign — 1947).

Cristalele unor ioni complecși. Rețelele unor ioni complecși sînt ionice. Legătura între ioni este de natură electrostatică. Atomii care formează ionul complex sînt legați în general între ei prin legături covalente și au forme geometrice bine definite.

Rețeaua hexacloroplatinatului de potasiu $K_2[PtCl_6]$. Aceasta este constituită dintr-o rețea cubică cu fețe centrate pentru ioni $[PtCl_6]^{2-}$. În interiorul acestei rețele (fig. 199) ionul potasiu formează un cub mai mic ocupînd golurile tetraedrice. Ionii $[PtCl_6]^{2-}$ au o structură octaedrică. Au rețele asemănătoare cu compușii $BaSiF_6$, $TlSbF_6$, M_2SiF_6 (M = K, Rb, Cs, NH_4), K_2SBr_6, K_2OsBr_6, Rb_2SnI_6, Cs_2GeF_6, K_2ReF_6.

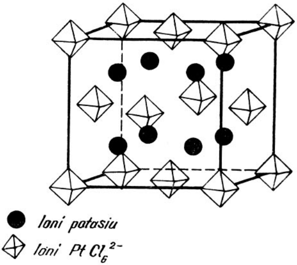


Fig. 199

Compușii complecși cu formula ABX_6 și ioni A mici cristalizează în rețeaua NaCl ($NaSbF_6$) ; cei cu ioni A mari ca volum cristalizează în rețeaua CsCl ($RbSbF_6$). Compușii de tipul A_2BX_6, cu ioni A voluminoși, cristalizează în rețeaua antifluorinei (Cs_2GeF_6) și ceilalți, în alte structuri.

Rețele în lanțuri. Carbonatul de sodiu și de hidrogen $NaHCO_3$ cristalizează în lanțuri. Legăturile dintre doi ioni carbonat se realizează printr-o legătură de hidrogen. Lanțurile se leagă între ele prin ioni de sodiu. În diopsid (Ca, Mg) SiO_3, grupele SiO_4 se leagă între ele prin vîrfuri tetraedrice spre a da un lanț. În acest sens NH_4CdCl_3, $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$, $K_2SnCl_4 . H_2O$ sînt exemple concludente.

Dacă, de exemplu, se leagă între ele octaedre AX_6 prin laturi opuse atunci apare un lanț de compoziție AX_4. Dacă se leagă între ele tetraedre AX_4 prin două vîrfuri, atunci apare un lanț cu compoziția AX_3($CsCuCl_3$). Cînd octaedrele se leagă prin toate laturile rezultă o rețea plană (bidimensională).

Structura $K_2SnCl_6 \cdot H_2O$ constă din lanțuri monodimensionale formate din ioni $[SnCl_6]^{2-}$ legați prin două vîrfuri. Lanțurile sînt legate între ele de ionii potasiu (fig. 200). Moleculele de apă intră între unele dintre aceste lanțuri.

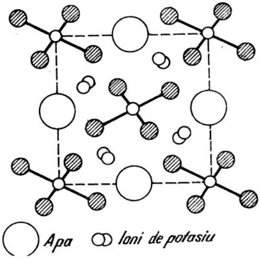


Fig. 200

Forma unor anioni complecși. Structura unor anioni formați din două sau

mai multe elemente diferite depinde de numărul şi de dimensiunile atomilor grupaţi în jurul atomului central, de tipul de hibridizare a acestuia, de prezenţa unor electroni neparticipanţi, de conjugarea acestora pentru a forma legături duble etc. Forma multor anioni se explică prin teoria hibridizării (tabelul 86). Analog se cunosc structurile unor cationi formaţi din

Tabelul 86. **Forma unor anioni**

Tipul	Hibridizare	Formă	Exemple
A_2, AX	—	Liniară	O_2^{2-}, C_2, CN^-
A_3, AX_2 AXY	*sp*, *dp*	Liniară	N_3^-, CNO^-, CNS^-, $Ag(CN)_2^-$
AX_2	p^2, ds, d^2	Unghiulară	ClO_2^-, NO_2^-
AX_3	d^3, sp^2, dp^2, ds^2	Plană	NO_3^-, CO_3^{2-}
AX_3	p^3, d^2p	Piramidală	ClO_3^-, BrO_3^-, SO_3^{2-} PO_3^{3-} AsO_3^{3-} IO_3^-,
AX_4	dsp^2, d^2p^2	Plană	$PdCl_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$
AX_4	d^2sp, dp^3, sp^3, d^3s, d^3p	Tetraedrică	BF_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, MnO_4^-
AX_6	d^2sp^3	Octaedrică	SiF_6^{2-}, $PtCl_6^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$

mai mulţi atomi. Ionul NH_4^+ are structură tetraedrică, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ structură octaedrică, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, structură plană pătrată, iar $[Ag(NH_3)_2]^+$, structură liniară etc.

Reţele atomice. Punctele materiale din nodurile reţelei sînt ocupate de atomi. Legătura dintre atomi este de natură covalentă. Tipul de hibridizare determină în cristal un anumit aranjament al atomilor după direcţii determinate. Legătura este dirijată în spaţiu. Este vorba de un agregat tridimensional, în care noţiunea de moleculă nu are sens.

Reţeaua diamantului. Diamantul cristalizează în sistemul cubic (fig. 201), formînd o reţea tipic atomică. Legăturile reale din diamant sînt nişte legături hibride. Este vorba de o hibridizare tetraedrică sp^3. Toate legăturile sînt echivalente şi formează între ele unghiuri de 109°28′. Un atom de carbon ocupă centrul tetraedrului şi alţi patru vîrfurile acestuia. Reţeaua respectivă constă dintr-un cub cu feţe centrate, la care se mai adaugă alternativ, patru atomi în centrul a patru din cele opt cuburi mici în care se împarte cubul mare. Se observă marea simetrie a acestei reţele. Între atomii de carbon există o distanţă de 1,54 Å ca şi într-un lanţ hidrocarbonat, deci în diamant există legături simple covalente. În reţeaua diamantului cristalizează: siliciul, germaniul, staniul cenuşiu etc.

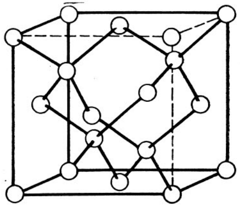


Fig. 201

Rețeaua blendei și a würtzitei. Formal, rețeaua blendei constă dintr-o rețea de diamant, în care jumătate din atomii de carbon sînt înlocuiți cu atomi de zinc și jumătate cu atomi de sulf, în mod alternativ. Fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers. Dacă aceasta este o rețea pur covalentă, atunci există sarcinile formale +2 și −2 pe atomii de sulf și respectiv de zinc, fiindcă fiecare atom posedă în jur opt electroni. Blenda cristalizează în sistemul cubic compact (fig. 202) pe cînd würtzita în sistemul hexagonal compact (fig. 203). În ambele rețele, numai jumătate din golurile tetraedrice existente sînt ocupate. Dacă se face o translație a atomilor din stratul paralel cu planele compacte

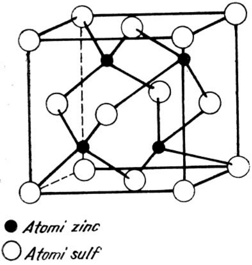


Fig. 202

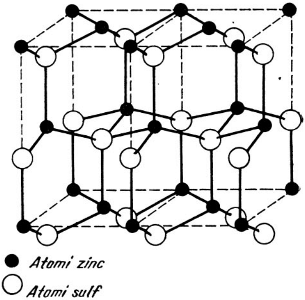


Fig. 203

ale atomilor, din structura blendei se obține structura würtzitei (fig. 204 și fig. 205). Succesiunea straturilor în rețeaua cubică compactă este ABC ABC adică al patrulea strat se suprapune peste primul, pe cînd în cea hexagonal compactă AB AB ... al treilea strat se suprapune peste primul. Doi din cei patru atomi vecini ai unui tetraedru sînt suprapuși în figurile 204 și 205. Desigur, în ZnS nu este vorba propriu-zis de o structură în straturi. O unitate celulară cristalografică conține trei straturi în blendă. Cristalizează în rețeaua blendei: BeS, BeSe, BeTe, ZnO, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeO etc. Cristalizează în rețeaua würtzitei ZnO, BeO, MgTe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, HgS, SiC, MnS, AlN etc.

Rețeaua arsenurii de nichel NiAs. Rețeaua aceasta constă din atomi de nichel așezați în trei plane hexagonale centrate (fig. 206). În jurul nichelului din centrul rețelei se găsește un octaedru din atomi de arsen. În jurul acestui atom de nichel, la o distanță nu prea mare, se găsesc încă doi atomi de nichel, astfel încît numărul de coordinație al nichelului este 8.

Structura aceasta este adoptată şi de unele faze care conţin metale de tranziţie ale grupei a VIII-a. De exemplu, raportul între Fe şi S variază de la Fe_6S_7 la $Fe_{11}S_{12}$. Reţeaua este stabilă între 50 şi 55,5% sulf şi cristalele aparent mai bogate în sulf sînt de fapt deficiente în fier. Poziţia sulfului este constantă şi atomii de fier migrează prin reţea.

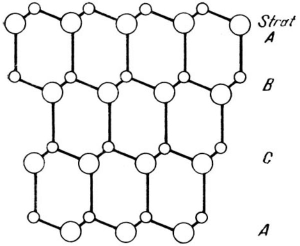


Fig. 204

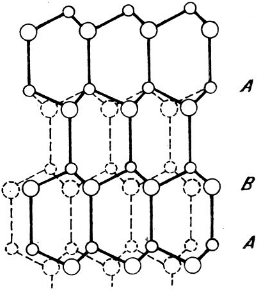


Fig. 205

Mai cristalizează în această reţea FeSe, FeTe, NiSe, NiTe, CoSe şi CoTe.

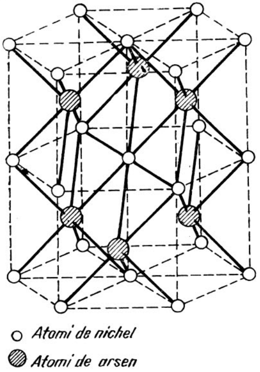


Fig. 206

Reţele stratificate. Atunci cînd fenomenele de polarizare au un rol preponderent, reţeaua cristalină devine o reţea moleculară. În reţelele ionice fenomenul de polarizare are un rol secundar. Halogenurile de tip AB cristalizează în reţeaua NaCl sau CsCl. Multe difluoruri şi dioxizi cristalizează în reţeaua CaF_2 sau TiO_2. Puţine halogenuri şi oxizi de tipul AX_3 cristalizează în reţele simple. Clorurile, bromurile, iodurile şi sulfurile de tipul AX_2 şi AX_3 se deosebesc din punctul de vedere al structurii de fluorurile şi oxizii respectivi. Acestea formează reţele stratificate. Trecerea de la reţele ionice la reţele stratificate şi moleculare este însoţită în general de o scădere a numerelor de coordinaţie şi de alt mod de grupare a poliedrelor. În NaCl există poliedre $NaCl_6$ care se unesc prin vîrfuri

într-un agregat tridimensional, pe cînd în $CdCl_2$ există poliedre $CdCl_6$ care se unesc prin vîrfuri într-un agregat bidimensional (tabelul 87).

Rețeaua diiodurii de cadmiu CdI_2. În rețeaua diiodurii de cadmiu există poliedre CdI_6 asimetrice, în contrast cu cele din clorura de sodiu, fluorină etc. Fiecare ion de iod este înconjurat de trei ioni de cadmiu. Ionii de cadmiu sînt plasați în straturi paralele, care alternează cu straturile de ioni de iod. Fiecare strat de ioni de cadmiu este înconjurat de două straturi de ioni de iod. Între două straturi de ioni de cadmiu se găsesc în permanență două straturi de ioni de iod. Legătura iod-iod se datorește unor forțe van der Waals.

Tabelul 87. **Tranziția între diferite tipuri de rețele**

Structuri tridimensionale		Structuri în straturi	
Fluorină	Rutil	$CdCl_2$	CdI_2
CaF_2	—	—	CaI_2
	MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$
	ZnF_2	$ZnCl_2$	—
CdF_2	—	$CdCl_2$	CdI_2
	—	$CdBr_2$	
	CoF_2	$CoCl_2$	$CoBr_2(I_2)$
	SnO_2	—	SnS_2
	TiO_2	—	TiS_2
ZrO_2	—	—	ZrS_2

Rețeaua diiodurii de cadmiu constă dintr-un aranjament hexagonal compact al halogenilor cu ionii de cadmiu ocupînd jumătate din golurile octaedrice, pe cînd cea a diclorurii de cadmiu constă dintr-un aranjament cubic compact al atomilor de halogeni cu ionii metalului, ocupînd jumătate din golurile octaedrice (fig. 207). Se observă goluri octaedrice într-un strat (fig. 208). Centrul lor din planul figurii este ocupat de ionii metalici. Trei ioni de iod se găsesc în fața planului figurii reprezentați prin cercuri hașurate și alți trei ioni se găsesc în spatele acestui plan, reprezentați prin cercuri simple.

Se observă din tabelul 88 paralelismul între numărul de goluri ocupate și tipul rețelei. Succesiunea straturilor de halogeni în rețeaua simplă

Tabelul 88. **Ocuparea golurilor în rețele stratificate**

Goluri octaedrice ocupate	Împachetarea halogenilor		Rețea
	cubică	hexagonală	
Toate	LiCl	—	Ionică
O jumătate	$CdCl_2$	CdI_2	Stratificată
O treime	$CrCl_3$	BiI_3	Stratificată
O șesime	—	α-WCl_6 UCl_6	Moleculară

hexagonală a diiodurii de cadmiu este AB AB, pe cînd în cea a diclorurii de cadmiu este ABC ABC... Distanța mare dintre ionii de clor (3,68 Å) în rețeaua diclorurii de cadmiu face ca direcțiile dintre ionii de clor legați prin forțe van der Waals să fie plane de clivaj. Cristalizează în rețeaua

$CdCl_2$: MCl_2(M=Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Mn) şi NiI_2. Cristalizează în reţeaua CdI_2 : MI_2(M=Ca, Mg, Pb, Fe, Co, Yb, Cd), MBr_2(M=Mg, Fe, Co, Cd, Ni), $TiCl_2$, TiI_2, $R(OH)_2$ (R=Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni).

Reţeaua hidroxidului de litiu. Hidroxidul de litiu (fig. 209) prezintă o structură în straturi. În jurul unui ion hidroxil se găsesc patru grupe hidroxilice şi patru ioni de litiu. O grupă hidroxil nu poate forma legături de hidrogen cu un număr aşa de mare de alţi hidroxili. Distanţa OH—OH este 3,60 Å, deci mai mare decît cea a legăturilor de hidrogen.

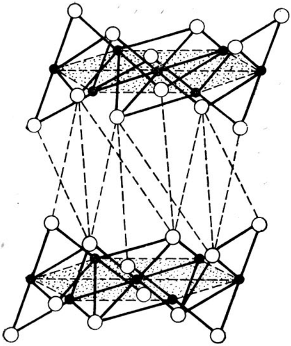


Fig. 207

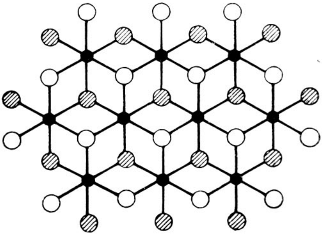


Fig. 208

Reţeaua hidroxidului de aluminiu. Hidroxidul de aluminiu posedă o reţea stratificată asemănătoare celei din fig. 208, în care numai 2/3 din golurile octaedrice sînt ocupate. Distanţa dintre două grupe hidroxil dintre straturi este 2,78 Å, ceea ce implică apariţia legăturilor hidroxilice. Aceste straturi din hidrargilită $Al(OH)_3$ se împachetează diferit de cele din brucită $Mg(OH)_2$ (împachetare compactă). Împachetarea mai afînată în $Al(OH)_3$ reflectă legături direcţionale care sînt legături de hidrogen. Simetria octaedrelor este mult deformată în $Al(OH)_3$. Astfel de straturi cu legături hidroxilice se mai găsesc în $B(OH)_3$ etc.

Reţeaua grafitului. Reţeaua grafitului (fig. 210) a fost studiată de P. Debye şi P. Scherrer (1918). În acest caz este vorba, evident de o reţea stratificată, atomică. Atomii de carbon formează straturi paralele la distanţa de 3,4 Å. La această distanţă se exercită forţe van der Waals. Acestea se pot rupe uşor, ceea ce explică proprietăţile de lubrifiant ale grafitului. Un atom de carbon este învecinat cu trei atomi de carbon la distanţa 1,42 Å. Cei patru atomi se găsesc într-un plan. Unghiul dintre un atom de carbon şi ceilalţi care îl coordinează este de 120°. Este vorba de o hibridizare sp^2 trigonală a carbonului. Fiecare atom de carbon este legat de doi atomi vecini printr-o legătură σ şi de al treilea printr-o legătură σ şi o legătură π. Electronii π ai dublei legături aparţin în mod uniform

tuturor atomilor. Planele diferitelor straturi sînt astfel aranjate, încît fiecare atom de carbon se găsește situat deasupra și dedesubtul centrului a două hexagoane, unul din stratul superioar, altul din cel inferior.

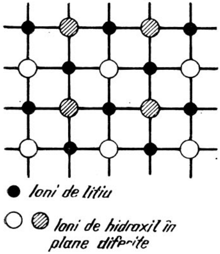


Fig. 209

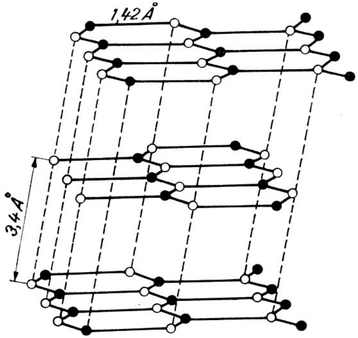


Fig. 210

Azotura de bor cristalizează tot în rețeaua grafitului.

Rețeaua disulfurii de siliciu. Disulfura de siliciu are o structură fibroasă (fig. 211). Caracterul ionic mai puțin pronunțat al legăturilor M—S față de cele M—O antrenează o structură fibroasă. Aceasta constă din cinci lanțuri de tetraedre SiS_4 legate printr-o latură. Lanțurile se desfășoară după laturile verticale ale unei prisme dreptunghiulare și ultimul este aranjat pe direcția axei principale a prismei. Asocierea tetraedrelor prin laturi face substanța mai puțin stabilă decît dacă tetraedrele s-ar lega prin vîrfuri. Tetraedrele respective sînt deformate din cauza repulsiilor sarcinilor. Laturile împerecheate sînt mai scurte (3,32 Å) decît cele libere (3,56 Å).

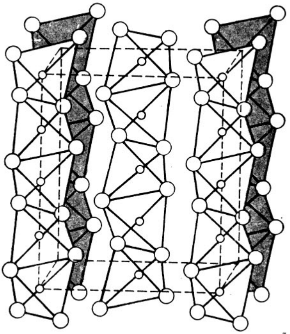


Fig. 211

Rețele moleculare. Creșterea forțelor de polarizare, a valenței ele-

mentelor, a suprapunerii norilor de electroni și a caracterului covalent, dă naștere unor molecule care își mențin forma lor și în stare cristalină. Deci, schimbarea tipului de structură are loc paralel cu intensificarea forțelor de polarizare, de la compuși tridimensionali ionici, prin structuri în straturi, în lanțuri și, în sfîrșit, la structuri moleculare.

Moleculele din rețelele moleculare sînt atrase prin forțe slabe van der Waals sau forțe slabe dipol — dipol. Gazele rare cristalizează în rețelele cubice cu fețe centrate (heliu hexagonal compact). Distanțele dintre atomi ($a_{Ne} = 4{,}52$ Å ; $a_{Ar} = 5{,}42$ Å ; $a_{Kr} = 5{,}59$ Å ; $a_{Xe} = 6{,}18$ Å) reflectă forțe van der Waals, unul din motivele pentru care acestea nu prezintă rețele atomice. Aceste forțe, nefiind direcționale, permit o împachetare a sferelor cît mai compactă. Fiecare atom este înconjurat de 12 atomi.

Studiul cu raze X demonstrează că, în cristalele de iod, unitatea constructivă a cristalului este molecula diatomică (fig. 212). Este adevărat că distanța dintre doi atomi din moleculă crește de la 2,65 Å în stare de gaz, la 2,70 Å în solid, dar această distanță este mult mai mică decît distanța 3,54 Å dintre molecule. Este evident că forțele care determină formarea cristalului sînt de tip van der Waals. Intensitatea mică a acestor forțe în raport cu cele de valență este demonstrată de temperatura de topire joasă, căldura de topire și de evaporare mici.

Rețeaua iodurii de staniu (IV). Iodura de staniu (IV) formează o rețea moleculară. Aranjamentul în cristal depinde de forma moleculelor. Se observă în fig. 213 molecule de SnI_4 cu o configurație tetraedrică. Se știe că într-o serie de halogenuri, halogenii sînt aranjați în mod compact și metalul ocupă golurile respective. Din numărul și felul golurilor ocupate rezultă diferite feluri de structuri : lanțuri, straturi sau tridimensionale. În SnI_4 se ocupă numai 1/8 goluri tetraedrice rezultînd molecule discrete SnI_4. Cristalizează în această rețea SnI_4, $TiBr_4$, TiI_4.

Rețeaua trioxidului de diarsen As_2O_3. Trioxidul de diarsen este o substanță dimeră, deci are formula As_4O_6. Aranjamentul acestor atomi constă dintr-un tetraedru deformat al atomilor de arsen, care sînt legați prin atomi de oxigen. Distanța As—O este de 1,80 Å, unghiul As—O—As este de 126° și unghiul O—As—O este de 100°. Cristalul respectiv este de tip diamant (fig. 214), cu unitățile structurale de mai sus ocupînd locul atomilor de carbon. În figură numai o unitate As_4O_6 ocupă locul unui atom din rețeaua diamantului.

Rețeaua sulfului. În sulful rombic, molecula este formată din 8 atomi legați sub forma unui inel ondulat. În interiorul inelelor, atomii sînt legați covalent, la distanța 2,12 Å și formează un unghi între legături de 105°, pe cînd între inele există legături de tip van der Waals (fig. 215).

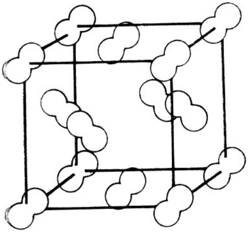


Fig. 212

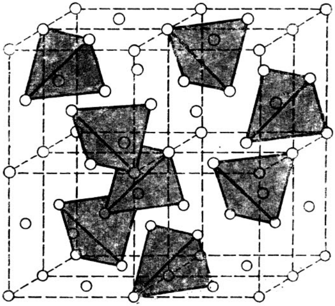


Fig. 213

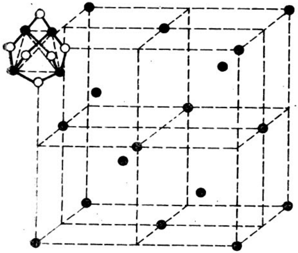


Fig. 214

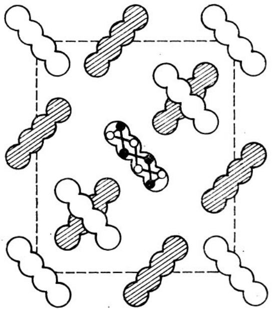


Fig. 215

Rețele metalice. Cele mai cunoscute rețele metalice sînt : cubică compactă, hexagonal compactă și cubică centrată. În rețeaua cubică compactă (fig. 216) se observă că în jurul unui atom se găsesc 12 vecini. Cristalizează în această rețea : Cu, Ni, Ag, Pd, Rh, Au, Pt, Ir, Cr, Ca, Sc, La, Th, Co, Fe. În rețeaua cubică centrată, în jurul atomului există opt atomi, într-o primă vecinătate, și alți șase în a doua vecinătate, care ocupă aceleași poziții cu atomul central în cele șase cuburi vecine (fig. 217). Cristalizează în această rețea : K, Pb, Cs, Ba, Hf, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Fe. Rețeaua hexagonal compactă constă dintr-o prismă hexagonală cen-

trată pe bază, cu trei atomi în interior, într-un plan ecuatorial, aranjați sub formă de triunghi echilateral. Numărul de coordinație al unui atom oarecare este 12 (fig. 218). Cristalizează în această rețea : Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Mo, Tc, Re, Ru, Os, Co, Ni, Ce, Pr, Nd, Mg, Be, Ho, Er.

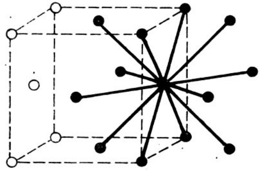


Fig. 216

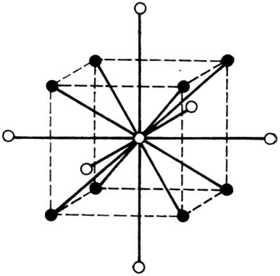


Fig. 217

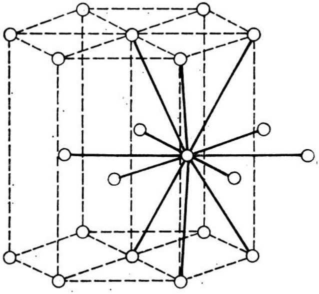


Fig. 218

DIMENSIUNILE IONILOR ȘI ATOMILOR ÎN CRISTALE

Constanța distanțelor unei legături A—B sugerează ideia de a exprima această distanță ca suma unor raze $r_A + r_B$ ale atomilor A și B. La baza noțiunii de rază stă ideia că atomii A și B sînt niște sfere ipotetice în contact, cu razele r_A și respectiv r_B. Întrucît legătura A—B poate fi o legătură între doi atomi într-o rețea atomică, între doi ioni într-o rețea ionică, se vorbește de raze atomice și raze ionice.

Din punct de vedere corpuscular, noțiunea de rază nu este egală cu raza sferei ipotetice rigide puse în contact, de atom sau ion, fiindcă datorită repulsiei straturilor electronice, cele două particule nu pot veni în contact. Din această cauză, razele ionilor și atomilor sînt mărimi care se manifestă prin acțiunea acestora (mărimi efective). Raza reală este mai mică decît cea efectivă.

În cristalul de clorură de potasiu (fig. 219) razele reale sînt limitate de cercurile pline, iar cele efective de cercurile punctate.

Dimpotrivă, din punctul de vedere al mecanicii ondulatorii nu există noţiunea de rază reală, fiindcă densitatea norului electronic nu are o limită definită. Totuşi, densitatea norului electronic scade repede la zero şi este posibil să se evalueze cel puţin o rază relativă efectivă (fig. 220). Densitatea electronică este aproape zero pentru ionul Cl^- la 1,81 Å, şi pentru ionul Na^+ la 0,98 Å care sînt razele lor ionice.

Razele efective depind de tipul legăturii, de ordinul legăturii, de numărul de coordinaţie, de raportul razelor ionice şi de natura chimică a particulelor care o înconjoară pe cea considerată. Din această cauză se compară între ele numai raze cu acelaşi tip de legătură şi acelaşi număr de coordinaţie. De obicei se consideră distanţa dintre două particule, determinată cu raze X, egală cu suma razelor, ceea ce nu este valabil decît în ipoteza particulelor în contact.

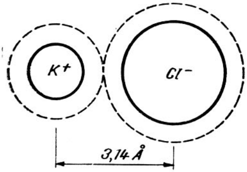


Fig. 219

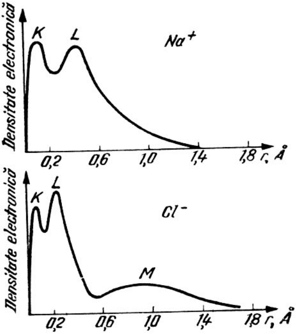


Fig. 220

A. L a n d é (1920) a determinat razele ionilor halogen din halogenurile de litiu, presupunînd halogenii în contact şi împărţind la doi distanţa dintre doi ioni de halogen. W. L. B r a g g (1927) a determinat raza ionului O^{2-}, efectuînd măsurători de distanţă anion-anion în silicaţi. I. A. W a s a s t j e r n a (1923) a împărţit distanţele interatomice din halogenurile alcaline în raportul refracţiilor molare ale ionilor. V. M. G o l d s c h m i d t (1926) a adoptat valorile lui Wasastjerna pentru F^-(1,33 Å) şi a extins lista folosind alte distanţe determinate în care intrau şi ionii de fluor şi oxigen. Razele calculate de L. P a u l i n g împărţind distanţele observate la raportul invers al sarcinilor nucleare efective se numesc raze univalente ale ionilor. Ţinînd seama de relaţia (13) de la p. 327 distanţa de echilibru într-un cristal cu ioni de valenţă Z este :

$$R_z = (nB/AZ^2)^{1/n-1} \tag{27}$$

Tabelul 89. **Raze cristaline şi univalente, Å**

			H^- 2,08 (2,08)	He (0,93)	Li^+ 0,60 (0,60)	Be^{2+} 0,31 (0,44)	B^{3+} 0,20 (0,35)	C^{4+} 0,15 (0,29)	N^{5+} 0,11 (0,25)	O^{6+} 0,09 (0,22)	F^{7+} 0,07 (0,19)
C^{4-} 2,60 (4,14)	N^{3-} 1,71 (2,47)	O^{2-} 1,40 (1,76)	F^- 1,36 (1,36)	Ne (1,12)	Na^+ 0,95 (0,95)	Mg^{2+} 0,65 (0,82)	Al^{3+} 0,50 (0,72)	Si^{4+} 0,41 (0,65)	P^{5+} 0,34 (0,59)	S^{6+} 0,29 (0,53)	Cl^{7+} 0,26 (0,49)
Si^{4-} 2,71 (3,84)	P^{3-} 2,12 (2,79)	S^{2-} 1,84 (2,19)	Cl^- 1,81 (1,81)	Ar (1,54)	K^+ 1,33 (1,33)	Ca^{2+} 0,99 (1,18)	Sc^{3+} 0,81 (1,06)	Ti^{4+} 0,68 (0,96)	V^{5+} 0,59 (0,88)	Cr^{6+} 0,52 (0,81)	Mn^{7+} 0,46 (0,75)
					Cu^+ 0,96 (0,96)	Zn^{2+} 0,74 (0,88)	Ga^{3+} 0,62 (0,81)	Ge^{4+} 0,53 (0,76)	As^{5+} 0,47 (0,71)	Se^{6+} 0,42 (0,66)	Br^{7+} 0,39 (0,62)
Ge^{4-} 2,72 (3,71)	As^{3-} 2,22 (2,85)	Se^{2-} 1,98 (2,32)	Br^- 1,95 (1,95)	Kr (1,69)	Rb^+ 1,48 (1,48)	Sr^{2+} 1,13 (1,32)	Y^{3+} 0,93 (1,20)	Zr^{4+} 0,80 (1,09)	Nb^{5+} 0,70 (1,00)	M + 0,62 (0,93)	
					Ag^+ 1,26 (1,26)	Cd^{2+} 0,97 (1,14)	In^{3+} 0,81 (1,04)	Sn^{4+} 0,71 (0,96)	Sb^{5+} 0,62 (0,89)	Te^{6+} 0,56 (0,82)	I^{7+} 0,50 (0,77)
Sn^{4-} 2,94 (3,70)	Sb^{3-} 2,45 (2,95)	Te^{2-} 2,21 (2,50)	I^- 2,16 (2,16)	Xe (1,90)	Cs^+ 1,69 (1,69)	Ba^{2+} 1,35 (1,53)	La^{3+} 1,15 (1,39)	Ce^{4+} 1,01 (1,27)			
					Au^+ (1,37 (1,37)	Hg^{2+} 1,10 (1,25)	Tl^{3+} 0,95 (1,15)	Pb^{4+} 0,84 (1,06)	Bi^{5+} 0,74 (0,98)		

Observaţie: În paranteză sînt date razele cristaline

sau pentru $Z = 1$, adică ion univalent :

$$R_1 = (nB/A)^{1/n-1} \quad (28)$$

de unde rezultă legătura între raza cristalină R_z şi raza univalentă R_1 (tabelul 89) :

$$R_z = R_1 Z^{-2/(n-1)} \quad (29)$$

O primă proprietate a razelor ionice ar trebui să fie aditivitatea lor. Tabelul 90 arată că aceasta nu se respectă prea bine.

Abaterile de la aditivitate se explică prin luarea în considerare a volumelor ionilor (fig. 221). De exemplu, în LiBr sau LiI se admite că anionii sînt în contact reciproc, în contact anion-anion şi cationul intră în poliedrul respectiv fără a veni în contact cu anionul, deci suma razelor este mai mică decît distanţa anion-cation. Apare o repulsie dublă datorită interacţiunii cation-anion şi anion-anion. Anionii şi cationii se găsesc în contact numai la anumite rapoarte ale razelor lor.

Tabelul 90. **Verificarea aditivităţii razelor**

		Li^+	Na^+	K^+
Suma razelor	F^-	1,96 Å	2,31 Å	2,69 Å
Distanţa observată		2,01	2,31	2,67
Suma razelor	Cl^-	2,41	2,76	3,14
Distanţa observată		2,57	2,81	3,14
Suma razelor	Br^-	2,55	2,90	3,28
Distanţa observată		2,75	2,98	3,29

Abaterile de la aditivitate sînt mult mai mari la compuşii metalelor tranziţionale. Astfel, la AgCl distanţa $r(Cl^-) + r(Ag^+) = 1,81 + 1,26 = 3,07$ Å, pe cînd distanţa măsurată este 2,77 Å. Pentru AgI diferenţa este şi mai mare (calculat 3,42 Å şi măsurat 2,81 Å).

Raza ionică este o mărime care determină comportarea chimică într-o măsură mai mare decît sarcina sa. De exemplu, germaniul se separă din magmă împreună cu siliciul datorită apropierii razelor lor. Chimia lantanidelor diferă foarte puţin datorită micii variaţii a razelor ionice. Din cauza contracţiei lantanidelor, razele ionice ale hafniului, tantalului şi wolframului sînt apropiate de ale omologilor lor zirconiu, niobiu şi molibden, elemente între care există o analogie foarte strînsă.

Razele pentru valenţe mari au un caracter formal, fiindcă elementele în treptele de valenţă respective formează combinaţii covalente. În acest caz intervin fenomene de polarizare. Polarizarea este echivalentă, cu o legătură parţial covalentă.

Fenomenele de polarizare explică abaterile de la aditivitate, mai ales pentru compuşii metalelor tranziţionale, la care atît acţiunea de polarizare cît şi deformabilitatea ionilor este mare. Fenomenele de polarizare sînt determinate de rază, sarcină şi înveliş electronic. În cazul unui compus în care cationul, care are o acţiune de polarizare mare, este şi uşor defor-

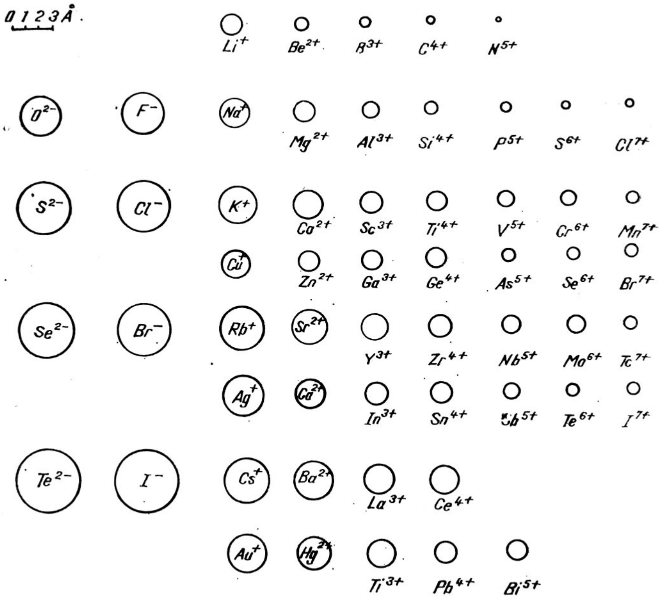


Fig. 221

mabil, apare un efect suplimentar de polarizare care are ca rezultat o atracţie suplimentară a cationului şi a anionului, adică o creştere a intensităţii legăturii şi o scădere a distanţei dintre ioni. Dar întărirea legăturii înseamnă apariţia unui caracter covalent.

Polarizarea determină chiar schimbarea tipului de structură cristalină. Astfel, pe cînd halogenurile de argint (AgF, AgCl, AgBr) sînt compuşi ionici, halogenurile de mercur ($HgCl_2$, HgI_2) sînt compuşi moleculari în care mercurul este legat prin două covalenţe de iod sau clor.

Scăderea distanțelor dintre ioni, ca urmare a fenomenelor de polarizare, duce la formarea unor ioni complecși care în rețeaua cristalină au rolul unor unități structurale ce ocupă anumite puncte ale rețelei. S-a determinat roentgenografic distanța N—O în $NaNO_3$ care este 1,22 Å. Această distanță este mai mică decît raza ionului de oxigen care este 1,32 Å. Distanța C—O din ionul CO_3^{2-} din cristalul calcitului este 1,25 Å, deci mai mică decît raza ionului de oxigen. Scurtarea distanței este efectul fenomenelor de polarizare. Metoda razelor X este indicată pentru determinarea distanțelor în rețelele ionice, atomice sau moleculare, deci în special pentru starea solidă. Difracția unor fascicule de electroni este indicată pentru studiul moleculelor în stare gazoasă. Spectrele moleculare (spectre de microunde, spectre în infraroșu, spectre Raman) permit determinarea distanțelor interatomice.

Admițînd că atomii sînt niște sfere ipotetice care vin în contact în momentul formării unei legături, raza acestei sfere se numește rază atomică. În cazul determinării pe cale spectroscopică a distanței interatomice a unei molecule diatomice homonucleare, se împarte această distanță la doi și se obține raza covalentă a elementului respectiv. Determinarea razelor din distanțe heteroatomice se face după ce se cunoaște raza unuia dintre atomi. În locul electronilor se poate folosi pentru determinarea distanțelor, difracția de neutroni. Prin difracție de neutroni se poate pune în evidență, de exemplu, poziția atomului de hidrogen în legăturile de hidrogen. Aceste metode sînt mult folosite mai ales pentru starea lichidă și gazoasă. Distanțele determinate cu raze X se fac cu o exactitate de 0,005—0,05 Å, iar cele spectroscopice, cu 0,001 Å (tabelul 91). Se remarcă faptul că razele covalente sînt mult mai constante decît alte tipuri de distanțe. Distanța C—C din diamant de 1,542 Å a fost regăsită într-un număr mare de compuși. Cu toate acestea, și razele covalente depind de or-

Tabelul 91. **Distanțele interatomice pentru unele molecule**

Legătura	Substanța	Metoda [1]	Distanțe interatomice, Å	Legătura	Substanța	Metoda [1]	Distanțe interatomice, Å
H—H	H_2	S	0,74	N—N	N_2 (gaz)	S	1,10
H—F	HF	S	1,01	P—P	P_4 (gaz)	D	2,20
H—Cl	HCl	S,M	1,36	As—As	As_4	D	2,42
H—Br	HBr	S,M	1,51	C—C	diamant	X	1,54
H—I	HI	S	1,70	C—C	comb. org.	D,X	1,54
F—F	F_2(gaz)	D	1,28	C—O	CO_2 (gaz)	S	1,15
Cl—Cl	Cl_2 (gaz)	S	1,984	Si—Si	Si (crist)	X	2,34
Br—Br	Br_2 (gaz)	S	2,28	Sb—Sb	Sb (crist)	X	2,82
I—I	I_2 (gaz)	S	2,66	Se—Se	Se (s, α)	X	2,34
O—O	O_2 (gaz)	S	1,20	Te—Te	Te (crist)	X	2,74
S—S	S_8 (crist)	X	2,10	C—S	CS_2 (gaz)	S	1,58
S—S	S_8 (gaz)	D	2,10	S—O	SO_2 (gaz)	S	1,37

[1]) S = Spectru, X = raze X, D = difracție de electroni; M = microunde

dinul legăturii (simple, duble, triple), de numărul de coordinaţie (raze tetraedrice, raze octaedrice) şi în mai mică măsură, de alţi factori (v. tabelul 66).

Verificarea aditivităţii razelor se poate face din tabelul 66 pentru cîteva combinaţii de tip MX_4 şi MX_3. Aditivitatea razelor are sens numai cînd este vorba de substanţe în care nu apar duble legături conjugate, deci numai în aproximaţia legăturilor localizate. De exemplu, în butadienă, distanţa C—C este 1,46 Å, ceea ce arată că acestă legătură capătă un caracter de dublă legătură. Legăturile simple învecinate cu o dublă sau triplă legătură se scurtează. Astfel distanţa C—H în etan este de 1,094Å, iar în etilenă de 1,079 Å şi în acetilenă de 1,057 Å, ca şi cum legătura simplă ar căpăta caracter de dublă legătură. Probabil cauza principală este tipul de hibridizare diferit în cele trei molecule : sp^3, sp^2 şi sp.

Se observă că lungimea legăturii scade cu ordinul ei.

Razele depind însă şi de numărul de coordinaţie al atomilor. P a u l i n g şi H u g g i n s au tabelat razele covalente tetraedrice şi razele covalente octaedrice. De exemplu, razele tetraedrice ale staniului şi plumbului sînt 1, 14 Å şi 1,32 Å. Razele octaedrice în stare sp^3d^2 ale staniului şi plumbului sînt 1,45 Å şi respectiv 1,50 Å, pe cînd cele ale selenului şi telurului sînt 1,40 Å şi 1,52 Å.

Razele de legătură simplă, dublă şi triplă au fost stabilite din compuşi în care nu există dubiu asupra ordinului legăturii. Abaterea razelor experimentale de la valorile razelor prevăzute sînt amplu interpretate în literatură.

Distanţele intermediare au fost un puternic argument în sprijinul teoriei rezonanţei.

Prezintă importanţă şi cunoaşterea distanţei pînă la care atomii din molecule diferite se pot apropia, adică razele van der Waals.

Distanţa dintre nodurile reţelei cristaline, ocupate de molecule identice împărţite la doi se numeşte rază van der Waals. Analog, media distanţei dintre atomii gazelor nobile, asimilaţi cu sfere ipotetice, în contact în reţeaua cristalină a acestora, se numeşte rază van der Waals.

Aceste raze prezintă importanţă şi pentru faptul că ele determină, în ansamblu, forma moleculelor. Se ştie, că tipul reţelelor moleculare depinde de forma moleculelor, care în cele din urmă tind şi ele, ca şi ionii, să umple spaţiul care le stă la dispoziţie. Pentru moleculele halogenilor (v. tabelul 75), aceste raze sînt egale practic cu cele ionice. Aceasta se explică prin faptul că în cele două cazuri, repulsia Born depinde de interacţiunea unor configuraţii de octet, practic aceeaşi în ambele cazuri, Cl_2 şi Cl^-. Razele van der Waals sînt importante în unele fenomene ca de exemplu în împiedicarea sterică etc. Razele van der Waals, sînt cu circa 0,8 Å mai mari decît cele covalente.

Factorii de care depinde alegerea tipului de reţea. Alegerea unei anumite reţele cristaline depinde de : a) natura şi numărul ionilor, atomilor sau moleculelor care o compun ; b) dimensiunile acestor particule ;

c) natura forţelor care acţionează între acestea în reţea : covalente, electrovalente, forţe van der Waals, legături metalice, legături de hidrogen (V. M. G o l d s c h m i d t — 1928); d) satisfacerea neutralităţii electrice a reţelei; e) polarizarea ionilor, atomilor sau moleculelor.

Forţele electrostatice, cele de tip van der Waals şi cele metalice nu sînt orientate în spaţiu, deci reţelele respective sînt determinate în esenţă de ceilalţi factori. Covalenţele sînt dirijate în spaţiu după unghiuri prevăzute de teoria dirijării valenţelor sau de teoria hibridizării; legăturile se formează pe aceste direcţii. De asemenea, legăturile de hidrogen se manifestă prin forţe direcţionale.

Forţele neorientate între ioni şi molecule tind să realizeze structuri compacte, în care spaţiul este cît mai bine ocupat. W. B a r l o w (1883) a arătat că există două feluri de aranjamente compacte ale unor sfere echivalente : aranjament cubic compact şi hexagonal compact.

Există o singură posibilitatea de a aranja un strat (*A*) de bile egale pentru ca spaţiul să fie ocupat la maximum : o bilă înconjurată de şase bile (fig. 222). Al doilea strat (*B*) de atomi se poate plasa într-un singur fel în ochiurile triunghiulare create de bilele primului strat. Bilele din stratul al treilea se pot aranja astfel, încît fiecare bilă să se suprapună peste o bilă din stratul întîi. Stratul al patrulea coincide cu al doilea, al cincilea cu al treilea şi primul etc. Rezultă o succesiune *ABAB* (fig. 223). Se formează o împachetare hexagonală compactă.

A doua posibilitate constă în aranjarea bilelor stratului al treilea, astfel încît să nu se suprapună peste bilele stratului întîi şi al doilea. Abia bilele stratului al patrulea se suprapun peste cele ale primului strat. Ordinea de succesiune este *ABCABC* (fig. 224). Se formează astfel împachetarea cubică compactă.

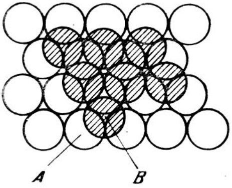


Fig. 222

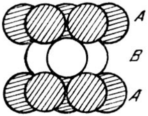


Fig. 223

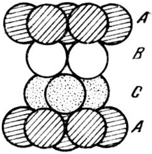


Fig. 224

În ambele aranjamente compacte de sfere echivalente se ocupă 74,05 % din volumul total al cristalului. Dedesubtul unei sfere din stratul al doilea se găsesc trei sfere din stratul întîi dedesubtul ei, şi trei sfere din stratul al treilea (fig. 222). La aceasta se mai adaugă şase sfere din stratul al doilea care înconjoară sfera în discuţie. Diferenţa între aranjamentul cubic compact şi cel hexagonal compact constă în faptul că cei

trei atomi din stratul al treilea se suprapun peste cei din stratul întîi în rețea hexagonal compactă, pe cînd în cel cubic compact, triunghiul superior este rotit față de cel inferior cu 60°. Numărul de coordinație este 12. Acesta este numărul maxim de sfere echivalente care pot veni în contact. Cristalele care au atomii legați prin forțe van der Waals formează structuri compacte. Gazele rare și unele molecule care se pot roti cu mare ușurință spre a da moleculele aproape sferice adoptă astfel de structuri. Moleculele de hidrogen cristalizează în rețea hexagonal compactă, iar HCl, HBr, HI, H_2S, H_2Se, CH_4 și SiH_4 cristalizează în rețea cubică compactă. Majoritatea metalelor adoptă acest tip de rețele. Numărul mare de legături și distanța mică între atomi explică stabilitatea acestora. În rețele formate din sfere inegale (raportul razelor $\neq 1$) nu se mai realizează acest număr mare de coordinație. Spațiul la dispoziție se ocupă într-o proporție mai mică.

În acest caz, raportul razelor are un rol esențial în alegerea tipului de rețea.

L. Pauling admite, pentru a explica formarea unor cristale complexe, existența unui poliedru de ioni pozitivi în jurul anionului și legarea acestor poliedre, astfel încît rețeaua să fie electric neutră și stabilă. El enunță o serie de reguli referitoare la poliedrele posibile și la alegerea acestora pentru ca rețeaua să fie stabilă și electric neutră.

Prima regulă se enunță în modul următor: *poliedrele posibile sînt cele permise de rapoartele critice.*

Calculul rapoartelor critice (Lambert). Se consideră o secțiune diagonală printr-o rețea cubică centrată de clorură de cesiu (fig. 225). Se admite că ionul cel mai puțin voluminos este în centru, ceea ce nu este o restricție. Ionii A și B se presupun nedeformabili. Secțiunea se alege astfel, încît să conțină cel mai mare număr de ioni de sens contrar. Secțiunea este un dreptunghi cu laturile a și $a\sqrt{2}$ și cu o diagonală $a\sqrt{3}$. Ionii B nu vor putea atinge ionul A dacă se ating ei înșiși. Trebuie deci, ca, notînd cu r_A și r_B razele celor doi ioni, să fie îndeplinită condiția $2r_B \leqslant a$. Însă:

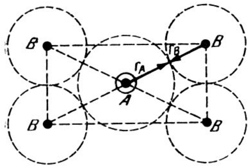


Fig. 225

$$[2(r_A + r_B)]^2 = a^2 + (a\sqrt{2})^2 \text{ sau } 2(r_A + r_B) = a\sqrt{3},$$

de unde:

$$2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{3}}(r_A + r_B) \text{ sau } \frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right);$$

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3} - 1;\ \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0{,}733$$

sau ţinînd seama de condiţia de la început :

$$1 > \frac{r_A}{r_B} > 0{,}733 \tag{30}$$

Deci, raportul dintre raza anionului şi a cationului trebuie să fie cuprins între 1 şi 0,733, pentru ca o reţea de tip clorură de cesiu cu număr de coordinaţie 8 să fie stabilă. Cînd condiţia de mai sus nu este îndeplinită din cauza unei dimensiuni prea mari a ionului B, numărul de coordinaţie scade la acela al clorurii de sodiu, adică 6.

O secţiune prin reţeaua clorurii de sodiu, se reprezintă în fig. 226. Se obţine un pătrat cu diagonala a. Condiţia de stabilitate este în acest caz :

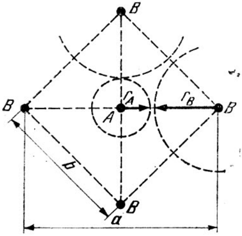


Fig. 226

$$2r_B \leqslant b.$$

Însă

$$b^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2}$$

Deci :

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Însă

$$a = 2(r_A + r_B); \; b = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B) \text{ şi } 2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B)$$

De unde :

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \frac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$$

Ţinînd seama de condiţia de la început, rezultă o reţea cubică cu feţe centrate, cu numărul de coordinaţie 6 cînd :

$$0{,}733 > \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0{,}414. \tag{31}$$

Un calcul complet (tabelul 92) defineşte raporturile critice ale razelor ionilor între care este permis un anumit număr de coordinaţie. În tabelul 93 se ilustrează aplicarea raportului razelor pentru unii compuşi. În cazul carbonului şi siliciului, raportul razelor pentru acelaşi ion negativ este mai mic pentru carbon decît pentru siliciu pentru că $r_{Si} > r_C$. Deci, numărul de coordinaţie al combinaţiilor carbonului trebuie să fie mai mic decît al siliciului, ceea ce se constată experimental.

Tabelul 92 **Raporturi critice**

Poliedru	Numărul de coordinaţie	Reţea tip	Raportul r_A/r_B minim
Cubo-octaedru	12	—	1,000
Cub	8	CsCl	0,733
Biprismă pătrată	8	—	0,645
—	7	—	0,592
Ocatedru	6	NaCl	0,414
Tetraedru	4	ZnS	0,224
Triunghi	3	Plană	0,150
Liniară	2	Liniară	0,000

Tabelul 93. **Ilustrarea aplicării raporturilor critice**

Reţea de fluorină	$\frac{r_A}{r_B}$	Reţea de rutil	$\frac{r_A}{r_B}$
CuF_2	0,87	MgF_2	0,60
SrF_2	0,97	ZnF_2	0,65
CdF_2	0,84	TiO_2	0,55
HgF_2	0,92	GeO_2	0,43
$SeCl_2$	0,73	SnO_2	0,55

Aceste calcule pornesc de la premisa că ionii sînt nişte sfere rigide, incompresibile. Un studiu mai aprofundat trebuie să ia în considerare particularităţile învelişului electronic al fiecărui ion. Deformările învelişului electronic în procesul de interacţiune duc la schimbări în tipul de legătură şi la schimbări ale tipului de reţea. Pentru a arăta efectul polarizării se menţionează că ZrS_2 are o structură stratificată de tip CdI_2; TiS_2 are de asemenea o structură stratificată de tip CdI_2; SiS_2 formează lanţuri infinite, iar CS_2 formează o reţea moleculară. Fluorina cristalizează între o reţea tipic ionică, tridimensională diclorura şi dibromura de calciu cristalizează într-o reţea tip rutil deformată şi, în sfîrşit, diiodura de calciu cristalizează într-o reţea stratificată de tip CdI_2. Deci, pe măsura intensificării fenomenelor de polarizare se trece de la o reţea ionică, prin structuri în straturi, la reţelele moleculare.

A doua regulă se enunţă astfel : *într-o structură ionică stabilă, valenţa anionului cu semn schimbat este egală sau aproape egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care se găsesc în centrele tuturor poliedrelor al căror vîrf comun îl formează anionul.* Tăria legăturii electrostatice a unui cation este definită ca raportul dintre sarcina sa şi numărul de coordinaţie. Această regulă, cere, de exemplu, ca în SiO_2, fiecare tetraedru să se lege prin fiecare vîrf de cîte un singur tetraedru vecin.

Şi alte aranjamente care nu satisfac această regulă, ar fi posibile şi compatibile cu formula SiO_2. Regula de mai sus se transpune în scris astfel :

$$2 = \frac{4}{4} + \frac{4}{4} = 2.$$

Pentru olivină, conform regulii valenţei electrostatice se obţine :

$$\frac{4}{4} + 3\,\frac{2}{6} = 1 + 1 = 2$$

Aceasta rezultă din fig. 227. Se observă că un ion de oxigen este înconjurat de un ion de siliciu tetracoordinat şi de trei ioni de magneziu care ocupă goluri octaedrice. Regula aceasta implică faptul că în cristale ionice sarcinile trebuie neutralizate local. Ea limitează numărul şi felul poliedrelor care se pot comasa într-un punct al structurii şi explică formulele a o serie de compuşi cu structură complexă.

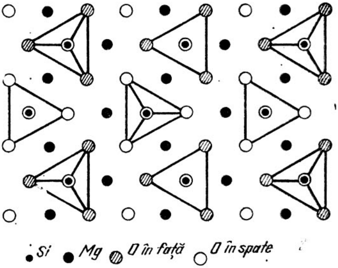


Fig. 227

Există aluminosilicaţi în care siliciul este parţial înlocuit de aluminiu şi care constau din tetraedre de siliciu legate de tetraedre de aluminiu. Un atom de oxigen care leagă două asemenea tetraedre este solicitat cu tărie electrostatică egală cu $\frac{7}{4}$ şi pentru a fi în acord cu principiul neutralizării locale a sarcinilor mai este necesară o legătură de tărie $\frac{1}{4}$. O astfel de tărie poate proveni de la un ion monovalent, cel mult bivalent, care va intra în formula respectivă în proporţie de : 1 ion alcalin la 1 atom de aluminiu sau 1 ion alcalino- pămîntos la 2 atomi de aluminiu. Această regulă explică formule ca $KAlSi_3O_8$ (ortoclaz), $NaAlSi_3O_8$ (albit), $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit) etc.

Regula a treia arată că *posibilitatea legării poliedrelor prin vîrfuri, laturi şi feţe scade în acest sens, întrucît apar repulsii cation-cation din cauza micşorării distanţei dintre aceştia în ordinea menţionată* (fig. 228). Efectul este mare pentru cationi cu valenţă mare şi număr de coordinaţie mic. În SiS_2 se împerechează laturi. Aceasta este dovada unui caracter covalent.

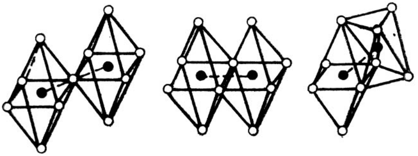


Fig. 228

Corelația tip de structură cristalină—proprietăți. Proprietățile materiei în stare solidă prezintă o corelație directă cu modul de organizare al acesteia, adică cu tipul de structură, cu forțele care se exercită între particulele constituente, care în cele din urmă determină soliditatea rețelei cristaline.

În primul rînd, punctele de topire manifestă această corelație între, structură și proprietăți. În tabelul 94 se observă, că, în afară de halogenuri oxizi, sulfuri etc. foarte puțin volatile, care manifestă un caracter net salin, se găsesc compuși volatili și ușor fuzibili, neconductori în stare topită, mai ales pentru elementele cu valență mare.

În mod frecvent, trecerea de la un compus nevolatil la un compus volatil, de exemplu de la AlF_3 la SiF_4, este atribuită incorect trecerii de la

Tabelul 94. **Puncte de topire și de fierbere în °C ale unor oxizi și fluoruri**

Fluorura	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6	IF_7
p.t., °C	992	1 266	—	−90,3	−93,7	−56	5,5
p.f., °C	1 700	2 260	1 257 subl.	−95,5 subl.	−84,5	−63,8 subl.	4,5
Oxidul	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
p.t., °C	—	2 800	2 050	1 725	580	16,8	−91,5
p.f., °C	1 275 subl.	2 850	3 300	2 590	594	44,8	82

o legătură ionică la una covalentă. Numărul de coordinație al sodiului în NaF este 6. Trecînd la ioni cu sarcină mai mare Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+} acesta scade la 4. Cînd numărul de coordinație este egal cu sarcina se disting în rețea molecule care au rolul ionilor. Octaedrul format în jurul sodiului, în rețeaua fluorinii de sodiu, nu este neutru. Molecula SiF_4 este neutră în rețea. În cazul rețelei ionice este neutră numai rețeaua în întregime. În cazul moleculei SiF_4, fiecare moleculă fiind neutră, forțele dintre molecule nu pot fi decît slabe, adică de tip van der Waals. Tetraflourura de siliciu este un compus volatil fiindcă ionul de siliciu este „acoperit“ (protejat) de

ionii monovalenţi, deoarece sarcina 4 coincide cu numărul de coordinaţie, pe cînd în cazul NaF raportul acesta este 1 : 6, pentru MgF_2 este 2 : 6 şi pentru AlF_3 este 3 : 6. Protecţia aceasta a ionului central creşte de la fluor la iod, la acelaşi cation central. Deci, fluorurile sînt slab volatile, clorurile, bromurile şi iodurile din ce în ce mai volatile, din cauza creşterii volumului anionilor.

Aceleaşi consideraţii se pot face şi pe baza teoriei polarizării. În cazul fluorurii şi oxidului de magneziu, cu reţea de tip rutil şi respectiv fluorură de sodiu, deci tipic ionice, tridimensionale, creşterea sarcinii anionului cu o unitate antrenează creşterea punctului de topire de la 1 266 la 2 800°C.

Duritatea cristalelor creşte pe măsura creşterii sarcinii ionilor şi pe măsura micşorării distanţelor dintre ioni. Există corelaţie între duritate şi distanţe interatomice, între acestea şi energia reţelei cristaline, puncte de topire, de fierbere, coeficienţi de conductibilitate termică şi compresibilitate (tabelul 95). În tabel, notaţia V înseamnă că duritatea este mai mică

Tabelul 95. **Corelaţia între energia de reţea şi alte mărimi**

Cristalul	Energia de reţea kcal/mol	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C	Conductivitatea termică $\lambda.10^6$ kcal/cm .s.grd	Compresibilitatea $K.10^6$ cm² / kg	Duritatea		Distanţa interatomică Å
						Mohs	Brinell	
NaF	−213	1 704	992	108	2,1	3,2	—	2,31
NaCl	−183	1 413	801	120	4,3	2,5	12,4	2,82
NaBr	−175	1 392	747	129	5,1	V	9,2	2,98
NaI.	−164	1 304	662	145	7,1	V	8,4	3,23

decît a compuşilor precedenţi. Toţi compuşii din tabel cristalizează în reţea de tip NaCl. Tabelul 96 arată corelaţia între duritate şi distanţa interatomică pentru reţeaua de tip sulfură de zinc. Cînd tipul de reţea şi distanţele dintre particule sînt aceleaşi, duritatea creşte cu creşterea valenţei particulelor (tabelul 97). Duritatea excepţională a diamantului se datoreşte combinării deosebit de favorabile a factorilor : distanţă interatomică mică (1,54 Å), valenţă mare a carbonului (4) şi simetrie mare a reţelei cristaline. Duritatea creşte cu împachetarea, deci ea scade de la o reţea de tip NaCl la o reţea de tip blendă, cînd celelalte condiţii sînt aceleaşi.

Tabelul 96. **Corelaţia între duritate şi distanţa interatomică**

Substanţa	BeS	ZnS	CdS	HgS	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Raza ionului variabil Å	0,34	0,83	1,03	1,12	1,32	1,74	1,91	2,11
Duritatea	7,5	4	3,2	3	5	4	3−4	3

Clivajul se poate pune şi el în corelaţie cu structura. Substanţe, cum este grafitul, în care se află plane cu legături succesive covalente şi van der Waals, clivează paralel cu aceste plane, cînd se rup legăturile ultime. Ghipsul, în care se găsesc structuri stratificate, legate prin plane

Tabelul 97. **Corelaţia între duritate şi tipul de reţea**

Proprietăţi	Reţea de tip NaCl				Reţea de tip ZnS			
	NaI	MgO	ScN	TiC	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
d, Å	2,31	2,12	2,23	2,23	2,46	2,45	2,44	2,43
Valenţa	1	2	3	4	1	2	3	4
Duritatea	3,2	6,5	7−8	8−9	2,5	3−4	4−5	6,5

în care acţionează numai legăturile de hidrogen, manifestă un clivaj, cînd se rup aceste legături mai slabe.

În aceste tipuri de cristale heterodesmice (cu legături de tipuri diferite) clivajul pare uşor de explicat cunoscîndu-se structura compusului. La cristalele homodesmice, problema pare puţin mai subtilă. Pentru a defini în acest caz planele de cel mai bun clivaj, trebuie să se cunoască planele de densitate maximă a particulelor materiale sau planele legate între ele prin cel mai mic număr de legături. Planele paralele cu cele de mai sus sînt plane de clivaj.

Se ştie că în reţeaua clorurii de sodiu, fiecare ion de sodiu este înconjurat de şase ioni de clor aşezaţi octaedric şi invers. Dacă se admite că fiecare ion de sodiu este legat prin şase legături de cei şase ioni de clor, şi că se consideră un plan reticular (100) se observă din fig. 229 că fiecare ion din acest plan posedă patru legături în acest plan şi se leagă de plane paralele la (100) numai prin cîte o legătură. Aceste două legături prin care se leagă planele paralele la (100) traversează planele de clivaj paralele cu (100). Întrucît suprafaţei cu mărimea a^2 îi corespund doi ioni de sodiu şi doi ioni de clor (pentru ionii clor : unul în centrul feţei care aparţine numai suprafeţei şi patru în vîrfurile patratului a^2, ce aparţin la patru pătrate), planele reticulare paralele cu (100) cu suprafaţa a^2 sînt legate prin patru legături AX. În cazul planelor (110) numai două legături AX ale fiecărui ion sînt în acest plan, iar două legături se găsesc în planele reticulare vecine. Considerînd numărul de ioni pe suprafaţă şi numărul de legături între planele reticulare se obţin datele din tabelul 98. Întrucît planul (100) posedă numărul cel mai mic de legături pe unitatea de suprafaţă, este

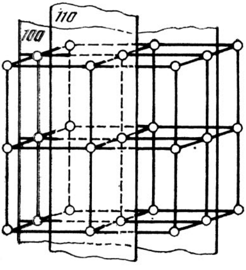


Fig. 229

uşor de înţeles că în NaCl acest plan este cel mai bun plan de clivaj, ceea ce se notează (100) > (110). La diamant relaţia este : (111) >(110) > >(100). Pentru anhidrit (001) > (010) ≫ (100). La ghips există un clivaj perfect după planul (010), unul mediu după planul (111) şi un clivaj imperfect după planul (100).

Tabelul 98. **Legături între plane din reţeaua NaCl** (a = 5,63 Å)

Planul	Legături A – X pe suprafaţa care acţionează între plane reticulare vecine	Legături A – X pe unitatea de suprafaţă, care acţionează între plane reticulare vecine
(100)	4 pentru a^2	0,126
(110)	8 pentru $a^2\sqrt{2}$	0,180

Compresibilitatea cristalelor se defineşte prin coeficienţii liniar sau cubic. Scăderea distanţei dintre ioni, în reţea, scade şi compresibilitatea. Compresibilitatea scade o dată cu creşterea împachetării, cu tăria legăturii dintre particule şi cu valenţele ionilor care compun reţeaua (tabelul 99).

Tabelul 99. **Compresibilitatea unor compuşi**

Valenţa	1	2	4
Combinaţia	LiF	MgO	TiC
Compresibilitatea, 10^{-6} cm²/kg	1,53	0,60	0,48
Distanţa, Å	2,01	2,10	2,16

În general, compresibilitatea cristalelor scade de la tipul CsCl la tip NaCl şi apoi la ZnS.

Analog se pot analiza proprietăţile optice (indicele de refracţie, refracţia moleculară), dilatarea termică, culoarea, solubilitatea, hidratarea, momentele de dipol etc.

IZOMORFISM

E. Mitscherlich (1819), studiind forma cristalină a $K(NH_4)_2PO_4 \cdot H_2O$ şi a $K(NH_4)_2AsO_4 \cdot H_2O$, a ajuns la concluzia că aceste două substanţe cristalizează în aceeaşi formă cristalină. S-a numit izomorfism (*isos* = aceeaşi, *morphe* = formă) proprietatea unor substanţe cu formule chimice similare de a cristaliza în forme cristaline identice.

Exemple asemănătoare celor de mai sus sînt alaunii $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sulfaţii monoclinici $M_2^IM^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ şi selenaţii corespunzători.

Există substanţe izomorfe care conţin elemente în stări diferite de valenţă : KIO_4, $CuWO_4$, $KClO_4$ $BaSO_4$ şi KBF_4 etc. (T. V. Barker —

— 1912). Forma macroscopică a cristalelor și asemănarea chimică nu sînt esențiale. Esențial este tipul rețelei cristaline. Se înțelege prin substanțe izomorfe acelea ale căror rețele cristaline, constituite din unități structurale asemănătoare sînt de același tip indiferent de analogia lor chimică.

Criteriile pentru recunoașterea izomorfismului sînt : tip de rețea asemănător, analogia unităților structurale (ioni, molecule), creșteri orientate ale unui cristal pe altul (T. V. Barker — 1906), formarea de cristale mixte (H. W. B. Roozeboom — 1899) sincristalizare, activitate fiziologică asemănătoare etc.

Mai importante pentru noi sînt criteriile : 1) analogia de rețea cristalină (tipie) și 2) formarea de cristale mixte.

Cînd două cristale A și B aparțin aceluiași tip de rețea, atomii, ionii sau moleculele sînt organizate analog în cele două rețele și parametrii rețelei sînt aproape aceiași; este cazul a ceea ce se numește izotipie. La combinațiile heteropolare apare același tip de rețea atunci cînd rapoartele razelor ionilor nu sînt mult diferite și cînd fenomenele de polarizare sînt egale sau asemănătoare. Cînd regulile de mai sus sînt parțial îndeplinite, cristalele se numesc homeotipice (asemănătoare), iar cînd nu sînt îndeplinite, heterotipice (diferite). Un exemplu de cristale homeotipice sînt cristalele de magneziu și zinc, magneziu și cadmiu, diiodura de cadmiu și diclorura de cadmiu. În ultimul caz este vorba de o asemănare mai restrînsă, în sensul că numerele de coordinație, adică prima vecinătate a ionilor este aceeași.

Trebuie însă să se țină seama de faptul că există 32 clase de simetrie care formează cristale distincte la exterior. Defapt există 230 aranjamente interioare care duc la formarea celor 32 clase de simetrie. Astfel, cuprul metalic (cubic compact), α—Fe (cubic centrat), NaCl și CaF_2, conțin toate elementele de simetrie ale cubului, însă au aranjamente atomice foarte diferite și, deci, în acest sens, nu sînt izomorfe.

De asemenea, clasa sulfaților dubli (alaunii) $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, care cristalizează în sistemul cubic, se poate împărți în trei subclase avînd în vedere micile diferențe în ceea ce privește aranjamentul interior al unităților structurale M^+, M^{3+}, SO_4^{2-} și H_2O.

Deci, dacă se restrînge noțiunea de compus izomorf la cristale cu aranjament geometric similar al unităților structurale similare, alaunii nu sînt izomorfi. Se obișnuiește adeseori să se numească aceste săruri, săruri duble.

Formarea unor cristale mixte are loc atunci cînd dintr-o topitură sau soluție saturată, care conține două substanțe, se formează cristale unitare care conțin atomi, ioni sau molecule, din cea de-a doua substanță repartizată statistic în rețeaua primei substanțe. Este posibilă o miscibilitate completă a metalelor izomorfe numai dacă dimensiunile atomilor nu diferă cu mai mult de 15 % în raport cu raza celui mai mic. În acest sens, KCl și KBr prezintă o miscibilitate perfectă, completă (substituție izomorfă), pe cînd KCl și KI, NaCl și KCl prezintă miscibilitate limitată

în acord cu razele ionilor (tabelul 100). În cazul clorurii de potasiu, care cristalizează în rețea tip NaCl și al TlCl care cristalizează în rețea tip CsCl, numai circa 20 % TlCl se poate îngloba în rețeaua KCl. Se vorbește, în acest

Tabelul 100. **Miscibilitatea unor sisteme**

Sisteme	Miscibilitatea	Diferența mărimii %
Izotipice :		
Ag-Au	Completă	0
KCl-KBr	Completă	8
NaCl-AgCl	Completă	15
KCl-KI	Parțială	22
LiCl-KCl	Nemiscibile	70
Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4	Completă	2
Homeotipice		
Mg-Cd	Completă	5
Heterotipice		
Mg-Li	Completă	2
KCl-TlCl	Parțială	12

caz, de o lacună de miscibilitate, adică de faptul că peste acest procent cele două substanțe nu sînt miscibile.

Carbonatul de calciu prezintă un caz interesant de dimorfism, din cauză că dimensiunile ionului Ca^{2+} sînt la limita dintre cele cerute de rețeaua calcitului (trigonal romboedrică) și a aragonitului (rombică) din tabelul 101. Se menționează că și în acest caz pot apare mici diferențe

Tabelul 101. **Izomorfismul și dimorfismul unor carbonați**

Mineralul	Formula	Raza cationului Å	Tipul rețea
Witerit	$BaCO_3$	1,35	Aragonit (rombică)
Ceruzit	$PbCO_3$	1,32	
Stronțianit	$SrCO_3$	1,13	
Aragonit	$CaCO_3$	0,99	
Calcit	$CaCO_3$	0,99	Calcit trigonal (romboe- (drică
Rodocrozit	$MnCO_3$	0,82	
Siderit	$FeCO_3$	0,75	
Smitsonit	$ZnCO_3$	0,74	
Magnezit	$MgCO_3$	0,65	

între rețelele de același tip. Aceste cristale din seria carbonaților nu dau cristale mixte sau sînt parțial miscibile.

Carbonatul de calciu și cel de magneziu cristalizează în proporție de 1 : 1 în mineralul dolomit. Nu este vorba de o poziție statistică a io-

nilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} ca în cristalele mixte, ci aceştia sînt localizaţi în plane distincte. În acest caz este mai adecvat termenul de săruri duble.

În cazul $NaNO_3$ şi $CaCO_3$, s-a putut pune în evidenţă izomorfismul prin creşterea cristalelor de azotat de sodiu pe un cristal de calcit. Se introduce un cristal de calcit într-o soluţie saturată de azotat de sodiu. Deşi constantele celulei elementare sînt aproape identice ($CaCO_3$: a = 6,361 Å, α = 46°07′ şi $NaNO_3$: a = 6,32 Å, α = 47°15′) totuşi ele nu formează cristale mixte. Cauza este că unul dintre compuşi este insolubil. Deci, formarea de cristale mixte nu indică întotdeauna izomorfism, şi invers.

Datorită izomorfismului, precipitatul de $BaSO_4$ înglobează $KMnO_4$. Izomorfismul între $BaSO_4$ şi $RaSO_4$ serveşte la extragerea radiului dintr-o soluţie de $RaSO_4$ prin coprecipitare. Astfel, sulfaţii lantanidelor divalente se stabilizează formînd cristale izomorfe cu $SrSO_4$. Substituţiile izomorfe sînt de mare importanţă în geneza unor minerale, ca silicaţi, spineli, alauni etc. Înlocuirea izomorfă a siliciului cu aluminiul în silicaţi dă naştere aluminosilicaţilor.

POLIMORFISM

E. Mitscherlich (1823) a numit polimorfism proprietatea unei substanţe de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline. Barth include în polimorfism orice diferenţă a reţelei cristaline a aceleiaşi substanţe, cu excepţia deformărilor omogene. După J. J. Berzelius (1841) se numesc forme alotrope (*allos*=altă, *tropos*= =schimbare) formele polimorfe pe care le au unele elemente. Substanţele sînt dimorfe, trimorfe etc. Forme polimorfe se întîlnesc la carbon (diamant —cubic; grafit—hexagonal), sulfură de zinc (blendă—cubic; würtzit— —hexagonal), dioxid de titan (rutil—pătratic holoedric cu habitus prismatic; anatas—pătratic holoedric cu habitus bipiramidal; brucit—rombic holoedric), dioxid de siliciu (cuarţ, tridimit şi cristobalit) etc.

Formele polimorfe se transformă una în alta la schimbarea temperaturii. La temperatură mai joasă şi presiune înaltă apare un număr de coordinaţie mai mare (R. J. Buerger; tabelul 102).

Tabelul 102. **Substanţe polimorfe**

Substanţa	Număr de coordinaţie stabil la		
	Temperatură înaltă	Temperatură joasă	Presiune mare
CsCl	6 la t > 445°C	8 la t < 445°C	—
RbCl	6 la t normală	8 la t < −190°C	8 : 8
NH_4Cl	6 la t > 184°C	8 la t < 184°C	—
C	3, grafit	—	4 diamant
GeO_2	4*l* : 2 tip cuarţ	—	6 : 3 tip rutil
$CaCO_3$	6 calcit	9, aragonit	—
KNO_3	6 la t > 128°C	9 la t < 128°C	—

Există două feluri de transformări polimorfe : ireversibile sau monotrope și reversibile sau enantiotrope. Aceste transformări se pot defini cu ajutorul curbelor presiunii de vapori (fig. 230). În fig. 230, *a* curbele presiunilor de vapori ale celor două modificații *I* și *II* se întretaie la o temperatură *1* sub punctul de topire al fiecăruia. În punctul de intersecție cele două forme sînt în echilibru. Substanțele care prezintă acest fenomen se numesc enantiotrope (sulf rombic și monoclinic, staniu incolor și cenușiu etc.). Temperatura corespunzătoare punctului *1* se numește *punct de transformare polimorfă*. Subrăcind încet lichidul obținut, modificația *I* nu cristalizează pînă la punctul *2*, în care cristalizează modificația *II*.

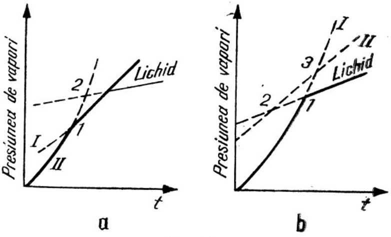


Fig. 230

La fel încălzind rapid modificația *II*, aceasta se poate păstra pînă la punctul *2* cînd se transformă în modificația *I*. Curbele punctate reprezintă stări metastabile. Transformarea formei stabile la o temperatură joasă în forma stabilă la o temperatură înaltă este însoțită de absorbția de energie.

În cazul reprezentat în fig. 230, *b*, nu există un astfel de punct de transformare și transformarea se numește monotropă ; una din forme este mai stabilă la toate temperaturile. O transformare monotropă prezintă aragonitul care trece greu în calcit la temperatură joasă și mai ușor la circa 400°C. În cazul acesta modificația *I* se topește în punctul triplu *1* (solid, lichid și vapori din modificația *I*). Răcind lichidul rapid pînă în punctul *2*, modificația *I* stabilă se transformă în modificația metastabilă *II*. Punctul *2* este punctul de topire al modificației metastabile sub presiunea de vapori proprie. Punctul *3* ar fi punctul de tranziție ipotetic care nu există fiindcă este deasupra punctelor de topire al ambelor modificații. Transformarea formei metastabile în cea stabilă este însoțită de eliminarea căldurii latente de transformare polimorfă. Forma metastabilă se transformă uneori cu viteză mică, la o anumită temperatură, ceea ce permite conservarea ei, din cauza inerției atomilor, ionilor sau moleculelor care au nevoie de energie de activare pentru a trece în forma stabilă . Viteza de transformare crește cu temperatura.

La cristalizarea unei substanțe polimorfe se separă, frecvent, întîi forma metastabilă. De exemplu, HgS există în patru forme, cinabrul roșu fiind forma stabilă. Din soluție se separă cu H_2S forma neagră, care trece în cinabru, mai ușor la temperatură înaltă.

Polimorfismul reversibil se explică admițînd că unitățile structurale (atomii, ionii, moleculele) suferă în rețea mișcări de rotație și vibrație

care la ridicarea temperaturii devin atît de importante încît reţeaua se stabilizează luînd o altă formă cristalină care permite mişcări mai puternice.

Aceste transformări se pot clasifica în trei clase : 1) transformări de la structuri ideale la structuri defecte ; 2) schimb în împachetarea unităţilor structurale, care modifică numărul sau aranjamentul unor unităţi vecine apropiate ; 3) transformări în care rămîne sensibil neschimbată vecinătatea imediată a atomilor.

În prima clasă, transformările se fac prin rotirea uneia sau mai multor unităţi structurale (NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, NH_4NO_3), prin rearanjarea unei reţele deformate (CuAu) sau ruperea reţelei formate de un constituient (α—Ag I, α = Ag_2S etc.). În cazul AgI şi al Ag_2S, se rupe reţeaua ionilor metalici care devin mobili prin reţeaua anionilor.

În a doua clasă sînt incluse metale care cristalizează în reţele cu două numere de coordinaţie. Fierul, cristalizează în reţea cubică centrată cu număr de coordinaţie opt (*n.c.* = 8) şi cubică cu feţe centrate (*n.c.* = 12). Unele cristale ionice simple (CsCl cu *n.c.* = 8 trece la 460°C în reţea tip NaCl cu *n.c.* = 6), cristale moleculare (cînd are loc schimbarea numărului celor mai apropiaţi vecini HCl, CO, N_2) şi cristale cu ioni complecşi (în calcit şi aragonit), cristalizează în reţele cu două numere de coordinaţie.

Cea de a treia clasă este ilustrată de structurile metalelor care cristalizează în reţele cubic compacte şi hexagonal compacte, care se deosebesc numai prin succesiunea straturilor ABC ABC... şi respectiv ABAB... în care imediata vecinătate a atomilor nu se modifică. O relaţie similară de acest fel există între blendă şi würtzit.

CRISTALE IDEALE ŞI REALE

Periodicitatea regulată a cristalelor ideale nu se respectă într-o serie de cristale reale. Reflexia razelor X pe suprafeţele de clivaj ale unor cristale naturale este mai împrăştiată, indicînd o suprafaţă în mozaic în locul unei alinieri perfecte. Există reţele defecte în care nu toate poziţiile sînt ocupate de atomii ceruţi de cristalul ideal. Structurile defecte apar în cazul în care atomii nu pot fi localizaţi exact sau cînd conţinutul unor celule nu este acelaşi ca număr, poziţie sau feluri de atomi. Reţelele defecte afectează intensităţile razelor X reflectate.

Defectele Frenkel constau în atomi în interstiţii şi goluri (fig. 231, *a*) iar cele Schottky constau din goluri în reţea (fig. 231, *b*). Conductivitatea cristalelor se explică prin migrarea în reţea fie a golurilor fie a ionilor la aplicarea unui cîmp electric. Măsurînd grosimea a două plăci egale din cristalul MX plasate între doi electrozi M, după trecerea curentului, se poate trage concluzia dacă conductivitatea sării este datorită migrării ambelor specii de ioni (anioni şi cationi) sau numai unora. Se trage concluzia că migrează ioni negativi dacă placa de la anod este mai groasă, fiindcă anionii reacţionează cu metalul electrodului. Cînd migrează numai ionii metalici plăcile nu-şi schimbă grosimea, metalul este transferat de la anod la catod.

În diclorura de bariu şi diclorura de plumb sînt mobili anionii, în clorura de argint şi brumura de argint cationii şi în diiodura de plumb ambii ioni.

Încălzind clorura de sodiu în vapori de sodiu substanţa devine galbenă. Excesul de metal sau deficitul de halogen este de ordinul 1 la 10^{-4}. Absorbţia optică şi centrul de culoare se datoresc prezenţei unor electroni prinşi în capcana locurilor vacante de halogeni.

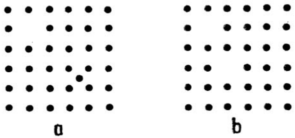


Fig. 231

Fluorescenţa implică absorbţia şi emisia unei radiaţii (cu altă lungime de undă). În cazul sulfurii de zinc, fluorescenţa este aparent legată de un compus nestoechiometric cu atomi de zinc în interstiţii sau poziţii de sulf vacante. Fluorescenţa se obţine cînd se adaugă acestei sulfuri un metal în anumite concentraţii şi se datoreşte revenirii pe nivelul iniţial al electronilor prinşi în nivelele de energie localizate sub benzile de conducţie. Ei au fost deplasaţi în aceste nivele prin iradiere. Unele sulfuri şi oxizi devin semiconductori cînd conţin impurităţi sau sînt nestoechiometrici (v.p. 494.) Reţelele defecte pot apărea atunci cînd particulele se mişcă sau cînd una sau toate grupele se rotesc.

Cu raxe X s-a dovedit că argintul din α — AgI migrează liber între anumite goluri, cauză pentru care este conductibilă. Rotaţia ionilor sau moleculelor în cristale se poate pune în evidenţă prin raze X, piezoelectricitate, dublă refracţie, constantă dielectrică şi capacitate calorică. O constantă dielectrică mică indică absenţa rotaţiei libere a dipolilor, rotaţie care trebuie să fie mare la punctul de topire unde constanta dielectrică trebuie să crească. Marea simetrie la temperaturi înalte a unor săruri care conţin ioni ca CN^-, CO_3^{2-}, NO_3^- şi forma stabilă a azotatului de amoniu sub 125°C cu structura tip CsCl, tipică unor ioni sferici, indică rotaţia ionilor.

În cristalele mixte se respectă cerinţele teoriei valenţei pentru un compus definit, dar există un aranjament statistic al atomilor de un fel sau altul şi deci există poziţii vacante sau atomi interstiţiali. Prin urmare acestea sînt reţele defecte.

Bromura de argint cristalizează în reţea tip clorură de sodiu ($a = 5,76$ Å) şi bromura de cupru monovalent, în reţea tip blendă ($a = 5,68$ Å). În ambii compuşi, atomii de brom sînt aranjaţi în acelaşi mod. În bromura de argint fiecare atom de argint are numărul de coordinaţie şase, şi în bromura de cupru monovalent cuprul are numărul de coordinaţie patru. Se presupune că atunci, cînd bromura de cupru monovalent se dizolvă în bromură de argint, atomii de cupru migrează în golurile octaedrice. Totuşi există motive să se afirme că atomii de cupru ocupă golurile tetraedrice şi fiindcă sînt suficiente goluri octaedrice pentru toţi ionii Ag^+ şi Cu^+, urmează că pentru fiecare ion Cu^+ care ocupă un gol tetraedric trebuie să rămînă un gol octaedric neocupat. Conductivitatea electrică la 400°C

a bromurii de argint în stare pură s-a interpretat în sensul că 16 % din golurile octaedrice sînt neocupate, iar atomii de argint au migrat în cele tetraedrice.

Un compus a cărui formulă nu corespunde valențelor atomilor se numește compus nestoechiometric. Pentru o formulă de tip AB_n (n întreg) un exces din B care intră în cristal se poate aranja astfel în rețea : (a) ocupînd locurile normale ale lui A (soluție solidă prin substituție), (b) soluție solidă interstițială sau (c) toate pozițiile lui B fiind ocupate de atomi B, rămîn poziții ale lui A neocupate (soluție solidă prin lipsă). Măsurînd densitatea și dimensiunile celulei elementare se poate face deosebire între (b) și (c), fiindcă (b) mărește iar (c) micșorează masa medie de material în celula elementară. De exemplu, FeS este un mineral nestoechiometric. pentru care pe baza analizelor chimice s-au dat formulele Fe_6S_7 și $Fe_{11}S_{12}$. Măsurători de densitate și dimensiuni ale celulei arată că acest cristal nestoechiometric este format dintr-o rețea completă de atomi de sulf, dar lipsesc unii atomi de fier din pozițiie lor. O sulfură Fe_6S_7 se formulează deci mai corect $Fe_{0,86}S$.

14

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI STRUCTURA MOLECULELOR

Proprietățile unui sistem sînt *aditive* cînd rezultă ca sumă a proprietăților constituienților (aditive : masa, sau parțial aditive : volumul molar, refracția), *constitutive*, cînd depind de aranjamentul atomilor în moleculă, de natura și numărul lor (punct de fierbere etc.) și *coligative* cînd depind, de numărul moleculelor (volumul unui gaz, proprietățile osmotice etc.). Se mai cunosc proprietăți *scalare* (masă etc.) și *vectoriale* (momente polare electrice sau magnetice).

Volumul molar. Se numește volum molar, spațiul ocupat de o moleculă-gram dintr-o substanță sau produsul dintre masa moleculară și volumul specific. El se exprimă în cm^3. H. Kopp (1842, 1855) a măsurat volumele molare la punctul de fierbere și presiunea atmosferică, demonstrînd aditivitatea lor. În serii omologe, care diferă prin CH_2, se obține o diferență constantă de 22 cm^3. Pentru o hidrocarbură parafinică C_nH_{2n+2}, scăzînd 22 n pentru n grupe CH_2, rămîn 11 cm^3 pentru 2 H, deci volumul molar al atomului de hidrogen este 5,5 cm^3 și al carbonului 11,0 cm^3 (tabelul 103).

Tabelul 103. **Volumele atomice ale unor elemente, în cm^3**

Atomul	După H. Kopp și C. Lossen	După G. L. Bas
H	5,5	3,7
C	11,0	14,8
Cl	22,8	22,1
Br	27,8	27,0
I	37,5	37,0
-O-	7,8	7,4
O=	12,2	12,0

Se observă influențe costitutive. Oxigenul grupei carbonil ocupă un volum mai mare decît oxigenul dintr-un eter. Volumul molar al benzoatului de etil, determinat experimental este de 174,6 cm^3 și prin aditivitate se obține 174,6 cm^3, adăugînd un termen de structură suplimentar pentru

inelul benzeic de $-15,0$ cm³ : (9 C) 133,2+(10H) 37+7,4 (—O—)+ +12,0 (O =) — 15,0 (ciclu C_6H_6) = 174,6. Deci volumul molar servește la stabilirea structurii unei substanțe.

Volumul molar se folosește și în chimia minerală. De exemplu, celula elementară a NaCl are volumul $V = (5,628.10^{-8})^3 = 5,628^3 \cdot 10^{-24}$ cm³ și conține 4+4=8 ioni. Numărul de ioni al unei „molecule" este 2. Deci volumul molar al clorurii de sodiu este :

$$V_{mol} = \frac{(5,628)^3 \cdot 2 \cdot 6,025 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-24}}{8} = 26,85 \text{ cm}^3$$

W. Biltz (1935) a arătat că volumele molare ale unor compuși atomici sau moleculari sînt aditivi la zero absolut.

POLARIZAȚIA ELECTRICĂ A MATERIEI

Introducînd o substanță într-un cîmp electric, acesta modifică mișcarea și poziția sarcinilor electrice, în special a electronilor. În moleculă apare un moment de dipol indus, adică substanța se polarizează. Fiecare element de volum macroscopic de formă paralelipipedică se orientează paralel cu cîmpul și capătă un moment electric caracterizat de o densitate de sarcină pe unitatea de suprafață a fețelor perpendiculare pe cîmp $\pm I$. Dacă se notează cu ds și dl secțiunea și respectiv lungimea elementului de volum și dacă sarcina indusă de cîmp pe fața de intrare și ieșire este de $\pm I$ ds, atunci momentul de dipol este :

$$I\text{d}s.\text{d}l = I.\text{d}v \tag{1}$$

În mediu anizotrop direcția momentului și a cîmpului sînt diferite.

Între densitatea de sarcină electrică I și cîmpul exteior E există relația :

$$\vec{I} = \chi \vec{E} \tag{2}$$

unde χ este susceptibilitatea dielectrică. Asupra unei sarcini unitare din punctul M (fig. 232), o coroană de lățime dx, de suprafață $2\pi x$ dx și sarcină $2\pi I x$ dx, exercită o forță dirijată de la M spre P a cărei proiecție pe orizontala MO este :

$$\frac{2\pi I x \,\text{d}x}{a^2 + x^2} \frac{a}{\sqrt{a^2 + x^2}} = \frac{2\pi I a x \,\text{d}x}{(a^2 + x^2)^{3/2}}$$

și

$$\int_0^\infty \frac{2\pi I a x \,\text{d}x}{(a^2 + x^2)^{3/2}} = 2\pi I \tag{3}$$

pentru acțiunea de atracție a întregii suprafețe.

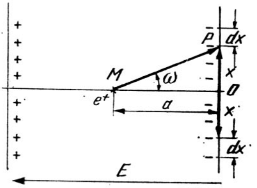


Fig. 232

Întrucît fața din stînga exercită o repulsie care se adaugă la atracția de mai sus, efectul se dublează la $4\pi I$. Acest termen reprezintă cîmpul creat de sarcinile induse pe fețe în punctul M. Efectul total al cîmpului exterior E și al cîmpului fețelor încărcate prin inducție $D = E + 4\pi I$ se numește *deplasare* și este legat de constanta dielectrică ε, susceptibilitatea dielectrică χ și densitatea de sarcină prin relațiile: $\frac{D}{E} = \varepsilon$ de unde:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad \chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \quad I = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \tag{4}$$

În cazul unei singure molecule neutre în cîmp, adică la scară microscopică această moleculă cîștigă, datorită separării sarcinilor, un moment de dipol:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_0 \tag{5}$$

unde:

α este polarizabilitatea sau deformabilitatea moleculei și E_0 — intensitatea cîmpului local.

Cîmpul local se datorește cîmpului exterior și celui creat de moleculele polarizate care înconjoară molecula în discuție, deci $E_0 = E + \lambda I$, unde pentru un mediu izotrop se poate lua $\lambda = \frac{4\pi}{3}$. Momentul moleculei devine ținînd seama de relația (4):

$$m = \alpha E_0 = \alpha \left(E + \frac{4\pi I}{3}\right) = \alpha E \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right) = \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{6}$$

Momentul unității de volum este:

$$I = N_0 m = N_0 \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{7}$$

dacă N_0 este numărul de molecule din unitatea de volum. Egalînd relația (7) cu relația (4) rezultă:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N_0 \alpha}{3}$$

și ținînd seama că densitatea este $d = N_0 \frac{M}{N}$ unde M este masa moleculară și $\mathbf{N}$ numărul lui Avogadro, se poate introduce noțiunea de polarizare molară P:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N} \alpha = P_E + P_A \tag{8}$$

P se numește adesea polarizare indusă și are dimensiunile unui volum. Termenul P_A se numește polarizare atomică și P_E polarizare electronică. Termenul P_E reprezintă partea din polarizare indusă totală P, datorită distorsiunii sau deformării învelișului electronic al moleculei. Termenul P_A se referă la deplasarea resturilor pozitive ale atomilor care compun molecula. Relația (8) este cunoscută sub numele de ecuația Clausius-Mosotti (O. F. Mosotti — 1850; R. Clausius — 1879). Relația arată că polarizarea molară a unor molecule este independentă de cîmp și de temperatură. Aceste molecule nu posedă un moment de dipol permanent.

Pentru moleculele care posedă moment de dipol permanent P. Debye (1912) a stabilit o altă relație studiind efectul temperaturii asupra lui α. Fie μ_0 momentul electric permanent al moleculei. În absența cîmpului electric, agitația termică dă acestor momente o orientare oarecare și în total momentul rezultant este nul. Un cîmp orientează moleculele în direcția sa, cu atît mai ușor cu cît temperatura este mai joasă. Componenta momentului de dipol în direcția cîmpului este $\mu_0 \cos\theta$, unde θ este unghiul pe care îl face vectorul momentului de dipol și direcția cîmpului. Energia de interacțiune a cîmpului cu sarcinile dipolului este:

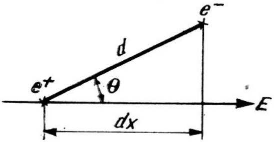


Fig. 233

$$E_{int} = e_0\varphi_2 - e_0\varphi_1$$

unde φ_2 și φ_1 sînt valorile potențialelor în punctele respective ale sarcinilor. În locul acestei expresii se poate scrie (fig. 233):

$$E_{int} = -\frac{e_0 d\cos\theta\,(\varphi_1-\varphi_2)}{d\cos\theta} = -e_0 d\cos\theta\,\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\mu_0\cos\theta E \qquad (9)$$

Probabilitatea orientării în elementul de volum $\sin\theta d\theta d\varphi$ este dată de relația lui Boltzmann:

$$\exp.(E/kT)\,dv = exp\,(\mu_0 E\cos\theta/kT)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi \qquad (10)$$

Valoarea medie a componentei momentului de dipol în direcția cîmpului este:

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mu_0\cos\theta\, e^{\mu_0 E\cos\theta/kT}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{\mu_0 E\cos\theta/kT}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi} = \frac{\mu_0^2 E}{kT}\cdot\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}{4\pi} = \frac{\mu_0^2 E}{3kT} \qquad (11)$$

Deci polarizarea datorită deformării moleculei și momentului său permanent este:

$$m = \alpha E_0 + \bar{\mu} = \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) E_0 \tag{12}$$

ceea ce conduce pentru polarizarea molară la relația:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) = P_E + P_A + P_O = a + \frac{b}{T} \tag{13}$$

unde P_O se mai numește polarizare de orientare. Din aceasta rezultă momentul electric de dipol:

$$\mu_0 = (3/2)\sqrt{kb/\pi \mathbf{N}} = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{b} = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - a)\,T} \tag{14}$$

Diagrama (PT, T) devine o dreaptă din care se pot determina grafic coeficienții a și b și deci și μ_0 (fig. 234). Momentul electric de dipol se exprimă în Debye (1 D $= 10^{-18}$ u.e.s. cm). Alte relații au fost date de L. Onsager (1936), J. G. Kirkwood (1939—1940), Roos și Sack (1950) etc.

Polarizarea depinde de frecvența cîmpului electric. Polarizarea se calculează din măsurători de constantă dielectrică, care depinde de frecvența cîmpului (F. Oehme 1959). În cîmpuri alternative de joasă frecvență (radiounde) se măsoară o constantă dielectrică, care înglobează toți cei trei termeni P_E, P_A și P_O. În cîmpuri de înaltă frecvență (microunde și infraroșii) inerția dipolilor moleculari nu le permite să urmeze alternanțele rapide ale cîmpului, astfel încît contribuția polarizării de orientare devine zero. Pentru frecvențe din vizibil, inerția atomilor face să dispară și termenul P_A. Constanta dielectrică măsurată în acest caz se notează cu ε_∞.

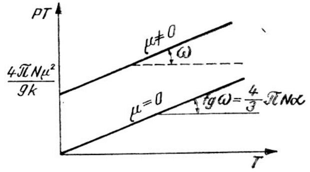


Fig. 234

Cîmpul undei luminoase polarizează dielectricul prin care trece. Se poate înțelege ușor că indicele de refracție n trebuie să crească paralel cu constanta dielectrică ε.

I. C. Maxwell (1881) a arătat că indicele de refracție n pentru lungimi de undă mari (infraroșu) este legat de constanta dielectrică prin relația $n^2 = \varepsilon_\infty$. Aceasta permite scrierea relației (8) sub forma:

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mathrm{M}}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N}\alpha = P_E + P_A \tag{15}$$

Întrucît lumina vizibilă deplasează numai electronii, lăsînd neafectate nucleele, folosirea indicelui de refracție respectiv permite determinarea lui P_E din relația:

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N} \alpha_E = P_E \tag{16}$$

H. A. Lorentz (1880) și R. Lorentz (1880) au dedus din teoria electromagnetică a luminii relația între indicele de refracție și densitate:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r_s \quad \text{sau} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_m \tag{17}$$

unde r_s și R_m sînt refracția specifică și respectiv molară, exprimată în cm^3, care sînt constante la toate temperaturile. Deoarece măsurătorile cu radiații infraroșii ale indicelui de refracție (condiții în care este valabilă relația $n^2 = \varepsilon_\infty$) sînt dificile, se compară cele cu lumină din spectrul hidrogenului sau din linia D a sodiului.

Se știe din electrostatică faptul că momentul μ indus într-o sferă conductoare de rază r de un cîmp electric E este dat de relația:

$$\mu = r^3 E \tag{18}$$

Comparînd această relație cu relația (5) se obține:

$$\alpha = r^3 \tag{19}$$

Din cele de mai sus rezultă o legătură între refracția molară și raza moleculelor dintr-un mol:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \mathbf{N} \alpha = \frac{4}{3} \pi \mathbf{N} r^3 \tag{20}$$

Pentru calcule aproximative se poate măsura indicele de refracție cu lumină din vizibil. Deci din refracție se poate calcula raza moleculei. Pentru tetraclorură de carbon $R_M = 21,4$ cm^3 și $r = 2,1$ Å, valori identice cu cele obținute pe alte căi.

W. Swietoslawski (1920), J. Fajans și G. Joos (1924) și J. A. Wasastjerna (1923) au dat valori pentru refracțiile atomilor (tabelul 104). Refracțiile molare calculate (folosind refracții atomice determinate cu linia D a sodiului) pentru formele cetonică a esterului acetoacetic $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ și enolică $CH_3C(OH)CHCOOC_2H_5$ sînt 31,57 și 32,62. În forma enolică apar duble legături conjugate, ceea ce adaugă un termen de 1,8 la 32,62. Refracția molară determinată experimental este 32,00 deci proporția de formă enolică este:

$$\frac{32,00 - 31,57}{34,42 - 31,57} 100 = 15\%$$

Calculul refracției moleculare se mai poate face prin aditivitate, cu ajutorul unui tabel de refracții ale legăturilor (tabelul 105) (V o g e l, 1950).

K. F a j a n s și G. J o o s (1924), A. H e y d w e i l l e r și J. A. W a s a s t j e r n a (1922) au determinat refracțiile unor ioni

Tabelul 104. **Refracții atomice**

Atomul, respectiv legătura	R_{H_α} cm³	R_D cm³
>C<	2,413	2,418
>C=	3,256	2,284
—C≡	3,577	3,617
H—	1,092	1,100
Cl—(C)	5,933	5,967
Br—(C)	8,803	8,865
I—(C)	13,757	13,900
O=(C)	2,189	2,211
(C)—O—(C)	1,639	1,643
(C)—O—(H)	1,522	1,525
(H)—N<(H)(C)	2,309	2,322
(H)—N<(C)(C)	2,478	2,502
(C)—N<(C)(C)	2,808	2,840
N≡(C)	3,102	3,118
(C)—N=(C)	3,740	3,776

Tabelul 105. **Refracția unor legături**

Legătura	R_D	Legătura	R_D
C—H	1,676	C=S	11,91
C—C	1,296	C—N	1,57
C—C ciclohexan	1,27	C=N	3,75
C=C	4,17	C≡N	4,82
C_A—C_A	2,69	O—H alcool	1,66
C≡C terminal	5,87	O—H acid	1,80
C—F	1,45	S—H	4,80
C—Cl	6,51	S—S	8,11
C—Br	9,39	S—O	4,94
C—O eter	1,54	N—H	1,76
C=O	3,32	N—O	2,43
C=O cetonă	3,49	N=O	4,00
C—S	4,61	N—N	1,99
N=N	4,12		

gazoși și molecule gazoase. Se observă că refracția moleculară a acizilor halogenați (fig. 235) este mult mai mică decît suma refracțiilor ionice, ceea ce indică un schimb în tipul de legătură.

Metoda refractometrică permite urmărirea formării în soluție a unor combinații complexe. Metoda se bazează pe determinarea abaterilor Δn pe care le prezintă indicele de refracție al soluțiilor de amestecuri de electroliți față de valorile calculate după legea aditivității. După principiul variațiilor continue al lui Job, aceste abateri prezintă un maxim ce corespunde combinației de ordin superior care se formează în soluție. În sistemul $HgCl_2$—KCl se găsește un maxim la raportul 1:1 (G. S p a c u-1934), ceea ce corespunde combinației $K(HgCl_3)$ (fig. 236).

Refracția specifică și moleculară calculată pe baza legii aditivității prezintă abateri față de cea experimentală. Deci și aceste mărimi se pot lua în considerare la studiul sistemelor în soluție.

Momente electrice de dipol. În moleculele diatomice homoatomice, distribuția densității electronice este simetrică, astfel încît, acestea nu prezintă momente electrice de dipol. Într-o moleculă formată din atomi diferiți, electronii de legătură sînt deplasați spre atomul cel mai electro-

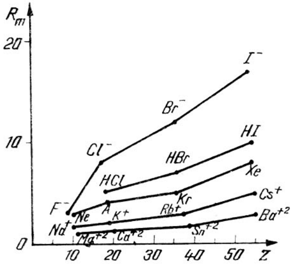


Fig. 235

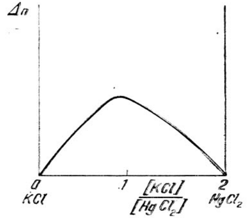


Fig. 236

negativ și deci prezintă momente electrice dirijate pe direcția legăturilor.

Momentul rezultant al tuturor acestor momente locale dă momentul total al moleculei.

Momentul electric este o mărime vectorială. Un moment electric se marchează cu sarcini parțiale sau cu o săgeată dirijată spre atomul cel mai electronegativ :

$$\overset{\delta+}{H}\text{———}\overset{\delta-}{Cl} \quad \text{sau} \quad \overset{+\longrightarrow-}{H\text{——}Cl}$$

Cunoscînd formula momentului electric de dipol $\mu = ed$ și distanța dintre atomi în acidul clorhidic gazos, măsurată cu ajutorul spectrului în infraroșu, d = 1,127 Å (e fiind sarcina elementară) se calculează momentul electric al acidului admițînd că este compus din ionii H^+ și Cl^- și că sarcina cedată de hidrogen este sarcina elementară :

$$\mu = 4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-8} = 6{,}09 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.cm.}$$

Momentul electric, determinat experimental, al acidului clorhidric gazos este 1,03 D. Deci, sarcina electrică nu constă din unități de sarcină elementară, ci este mai mică și molecula respectivă nu este ionică, ci covalentă.

Două momente paralele se însumează. Cînd cele două momente fac un unghi θ, conform regulii paralelogramului, momentul rezultant este dat de relația (105) (v. p. 372).

Pentru apă (fig. 237) se calculează:

$$\mu=(1{,}51)^2+(1{,}51)^2-2(1{,}51)^2 \cos 104^\circ=1{,}84 \text{ D}$$

Momentele de dipol cresc cînd crește diferența dintre electronegativitățile atomilor din moleculă (tabelul 106) (L. G. Wesson — 1948). Momentul de dipol al unei combinații scade în grupă: NH_3 (1,48), PH_3 (0,55), AsH_3 (0,16). Pentru halogenurile unui element scade de la fluor la iod.

Configurația moleculelor și momentul de dipol. Dacă o moleculă posedă o simetrie centrală, ea este nepolară (tabelul 107). O moleculă

Tabelul 106. **Momente electrice de dipol**

Compusul	μ, D	Compusul	μ, D
HF	1,91	BCl_3	0
HCl	1,08	AsF_3	2,815
HBr	0,79	$AlBr_3$	0,6
HI	0,38	SiH_4	0
H_2O	1,84	$SiCl_4$	0
H_2S	0,89	PF_3	1,025
NH_3	1,45	PCl_5	0
SO_2	1,62	SF_6	0
NO	0,16	CS_2	0
CO	0,12	COS	0,65
N_2O	0,166	$TiCl_4$	0
HCN	2,93	H_2O_2	2,1
PH_3	0,55	AsH_3	0,16
$AsCl_3$	2,06	$AsBr_3$	1,60
AsI_3	0,96		

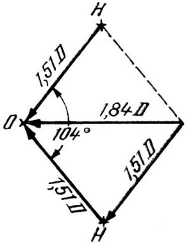


Fig. 237

diatomică homonucleară nu are moment de dipol. Una heteronucleară are moment de dipol mic cînd este covalentă, și mare cînd este ionică. O moleculă de tip AB_2 are momentul electric nul cînd este simetrică B—A—B și moment de dipol diferit de zero cînd este unghiulară B/A\B sau asimetrică A—B—B. O moleculă AB_3 are moment de dipol cînd este piramidală. Cînd constanta dielectrică este aproximativ egală cu pătratul indicelui de refracție, substanța este nepolară. În caz contrar, substanța este polară. Pentru tetraclorura de carbon momentul de dipol este zero, și constanta dielectrică 2,18 coincide aproape cu $n_D^2 = 2{,}13$. În cazul apei cu moment de dipol 1,84 D, constanta dielectrică este circa 80 și $n_D^2 = 1{,}78$.

Polaritatea legăturilor și momentul de dipol. Momentul unei legături nu are o valoare constantă de la o moleculă la alta și nu se poate deduce cu exactitate din analiza vectorială a momentului rezultant determinat experimental. Din faptul că acidul clorhidric are momentul legăturii calculat

$\mu_{H+Cl^-} = 6{,}07$ D și $\mu_{obs} = 1{,}08$ D, se poate trage concluzia că legătura are circa 18% caracter ionic (v. tabelul 59). Se cunosc unele momente de legătură și în compuși mai complicați pentru care se cunoaște configurația exactă. Astfel, pentru μ_{O-H} în H_2O ($\mu = 1{,}84$ D și $\theta = 104°$) se obține 1,51 D; pentru μ_{S-H} în H_2S ($\mu = 0{,}89$ D, $\theta = 92°$) rezultă 0,64 D.

Tabelul 107. **Polaritate și structură**

Molecule	Formula	Polaritatea	Exemple
Diatomice	A_2	Nepolare	N_2, O_2, ...
	AB	Polare	HCl, CO
Triatomice	ABA liniară	Nepolară	CO_2, CS_2
	ABA triunghiulară	Polară	H_2O, SO_2
	ABC liniară	Polară	OCS, HCN
Tetraatomice	AB_3 plană triunghiulară cu A în centru	Nepolară	BCl_3
	AB_3 piramidă cu A în vîrf	Polară	NH_3, $AsCl_3$
Pentaatomice	AB_4 tetraedrică, cu A în centru	Nepolară	CH_4, $SnCl_4$

În tabelul 108 sînt date distanța experimentală și cea calculată, admițînd atracții coulombiene și repulsii M. Born între ioni, momentul de dipol, calculat în această ipoteză, și cel calculat luînd în considerare polarizarea (E. J. Rittner — 1951). Abateri foarte mari se observă la LiX și CsX, ceea ce scoate în evidență importanța fenomenelor de polarizare. Există o relație între momentele legăturilor și constantele de disociere ale acizilor, energia de activare sau cinetica și mecanismul reacțiilor.

Tabelul 108. **Momentele de dipol și lungimea legăturii**

Substanța	d_{exp}, Å	d_{calc}, Å	μ_{exp}, D	ed, D	μ_{calc}, D
LiBr	2,170	2,24	6,19	10,42	5,14
NaCl	2,361	2,38	8,5	11,32	7,77
KCl	2,667	2,70	10,0	12,80	9,18
RbBr	2,945	2,99	10	14,14	9,92
CsCl	2,906	3,03	10,40	13,95	9,36
CsI	3,315	3,44	12,1	15,91	10,61

Moleculele polare produc un cîmp în jurul lor care acționează asupra altor ioni sau dipoli din compușii solizi sau în soluție. Dizolvanții polari se grupează în jurul ionilor în soluție cu polul de semn contrar spre ionul respectiv (solvatare). Dizolvarea constă în faptul că între ionii periferici ai rețelei se stabilesc atracții elecrostatice ion-dipolice, care duc la dislo-

carea ionului din rețea. Legăturile între unii ioni și moleculele polare sînt atît de puternice, încît la separarea din soluție o anumită cantitate de dizolvant se separă împreună în faza solidă (hidrați, alcoolați, amoniacați etc.).

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR ȘI ALE IONILOR

Polarizarea impusă de cîmpul magnetic modifică forma și perioada mișcării orbitale a electronilor. Din punct de vedere magnetic există corpuri feromagnetice, paramagnetice și diamagnetice. Substanțele feromagnetice, sînt puternic polarizabile și mențin o parte din magnetizare la dispariția cîmpului. În acest caz, magnetizarea indusă este pozitivă și substanța concentrează liniile de forță ale cîmpului (fig. 238). Substanțele paramagnetice se magnetizează pozitiv de circa un milion de ori mai puțin decît cele feromagnetice și pierd polarizarea magnetică în absența cîmpului.

Într-un cîmp magnetic substanțele paramagnetice ca și cele feromagnetice se orientează paralel cu cîmpul. Substanțele diamagnetice se magnetizează negativ și dispersează liniile de forță ale cîmpului (fig. 239).

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei, mascată uneori de alți factori.

E. Wrede (1927) și J. Estermann (1928) au arătat că un fascicul de molecule este deviat într-un cîmp magnetic, dovedind existența momentului magnetic al moleculelor. O. Stern și W. Gerlach (1921) dovediseră existența momentului magnetic al atomilor.

Dacă molecula nu posedă un moment magnetic permanent, cîmpul induce un moment orientat în sens contrar cîmpului exterior. Substanța este diamagnetică. Intensitatea de magnetizare sau momentul magnetic pe unitate de volum este:

$$I = \chi H \tag{21}$$

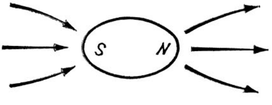


Fig. 238

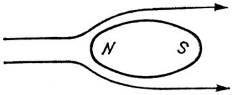


Fig. 239

Pentru substanțele diamagnetice, susceptibilitatea magnetică χ este foarte mică, negativă și independentă de temperatură. Moleculele care posedă un moment magnetic se orientează în direcția cîmpului magnetic exterior. Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă și scade cu creșterea temperaturii.

Într-o cavitate transversală pe liniile de forță, asupra unității de masă magnetică acționează exterior și sarcinile induse. Cîmpul rezultant B, numit inducție, analog deplasării electrice D, este:

$$B = H + 4\pi I = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H \tag{22}$$

unde μ este permeabilitatea sau coeficientul de creștere al numărului liniilor de forță care traversează corpul. Pentru un element de volum dv, de masă dm și densitate d se poate scrie:

$$I \frac{\mathrm{d}m}{d} = \frac{\chi}{d} H\,\mathrm{d}m = \chi_s H\,\mathrm{d}m \tag{23}$$

unde: χ_s este susceptibilitatea specifică și $A\chi_s = \chi_a$ și $M\chi_s = \chi_m$ sînt susceptibilitatea atomică și respectiv susceptibilitatea molară, dacă A și M sînt masa atomică și respectiv moleculară. Pentru substanțe feromagnetice χ_s este funcție de cîmpul inductor, de temperatură și de tratamentul anterior al probei; pentru substanțele paramagnetice χ_s este funcție de temperatură, iar pentru cele diamagnetice χ_s este aproape independent de temperatură cu o mică variație la schimbarea de stare.

Se definește și în acest caz un cîmp local $H_0 = H + \lambda I$, care pentru un mediu izotrop, și neferomagnetic, devine:

$$H_0 = H + \frac{4\pi}{3} I = H + \frac{\mu - 1}{3} H = \frac{\mu + 2}{3} H \tag{24}$$

Măsurarea intensității de magnetizare se face prin comparare cu un corp etalon de același volum, așezat în același cîmp ca și substanța de analizat. Există mai multe metode pentru măsurarea susceptibilității specifice: P. Curie-Cheneveau, G. Gouy-P. Pascal (1889) (fig. 240), C. Quincke (1885). Forța cu care este atrasă sau respinsă substanța în cîmp determină greutățile necesare echilibrului balanței. Există o relație între greutatea substanței etalon în cîmp, greutatea substanței de cercetat în cîmp și susceptibilitatea acesteia.

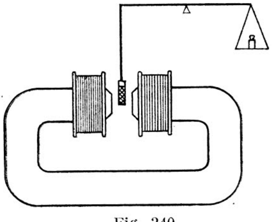


Fig. 240

Teoria diamagnetismului. P. Langevin (1905) a dezvoltat teoria diamagnetismului pornind de la structura electronică a materiei.

Se admite că un electron de sarcină ε se rotește pe orbita lui cu o frecvență ν producînd un curent de intensitate $I = \varepsilon\nu$, cu sensul invers mișcării sale, echivalent cu o foiță magnetică cu momentul $\mu = S\varepsilon\nu$, unde S este suprafața orbitei. Cînd momentul rezultant al diferitelor orbite este zero, în absența cîmpului, substanța este diamagnetică și cînd este

diferit de zero, substanța este paramagnetică. Diamagnetismul rezultă din modificarea mişcării orbitale de către cîmpul exterior şi se suprapune deci paramagnetismului care îl maschează. Pentru o orbită cu raza r, momentul echivalent este $\mu = \pi r^2 \varepsilon \nu$. Cîmpul H, orientat perpendicular pe orbită, exercită o forță radială $H \varepsilon v$ (v fiind viteza electronului) asupra electronului, modificîndu-i forța centrifugă F și provocînd o variație a frecvenței $\Delta\nu$. Dacă :

$$F = \frac{mv^2}{r}, \quad \Delta F = \frac{2mv\,\Delta v}{r} = H\varepsilon v \tag{25}$$

de unde :

$$\frac{2m\,\Delta v}{r} = H\varepsilon \tag{26}$$

Viteza electronului este :

$$v = \frac{\text{spațiu}}{\text{timp}} = \frac{2\pi r}{1/\nu} = 2\pi r\nu \tag{27}$$

și $\Delta v = 2\pi r \Delta\nu$ deci :

$$4\pi m \Delta\nu = H\varepsilon \tag{28}$$

Dar și μ suferă o variație : $\Delta\mu = -\pi r^2 \varepsilon \Delta\nu$, semnul minus înseamnă că momentul este antiparalel față de cîmpul exterior, de unde :

$$\Delta\mu = -\frac{H\varepsilon^2 r^2}{4m} \tag{29}$$

sau în u.e.s. C.G.S. :

$$\Delta\mu = -\frac{He^2 r^2}{4mc^2} \tag{30}$$

Ținînd seama că orbitele nu sînt paralele, se introduce un factor de reducere $\frac{2}{3}$ Pentru toate orbitele și pentru un atom-gram cu **N** (numărul lui Avogadro) atomi, se obține:

$$\mu_a = -\frac{\mathbf{N}He^2}{6mc^2}\sum r^2 \tag{31}$$

și deci :

$$\chi_a = \frac{\mu_a}{H} = -2{,}832 \cdot 10^{10} \sum r^2 \tag{32}$$

Se observă că susceptibilitatea diamagnetică atomică χ_a este independentă de temperatură și de cîmp.

Teoria mecanic-cuantică a susceptibilității diamagnetice a fost elaborată de J. H. van Vleck (1932).

Teoria paramagnetismului. P. Curie (1895) a demonstrat că susceptibilitatea specifică a unor substanțe este invers proporțională cu temperatura :

$$\chi_s = \frac{C}{T} \tag{33}$$

unde C este constanta Curie. P. Weiss a corectat legea Curie introducînd o constantă θ numită „punct Curie" :

$$\chi_s = \frac{C}{T - \theta} \tag{34}$$

H. F. von Weber în 1854 a atribuit paramagnetismul orientării unor magneți mici, permanenți din substanță, în cîmpul magnetic. Un tratament cantitativ a fost dezvoltat de P. Langevin (1895), admițînd că fiecare atom este un mic magnet permanent care tinde să se orienteze paralel cu cîmpul. Această aliniere este perturbată de agitația termică a atomilor. Energia potențială a unei molecule cu moment magnetic permanent μ care face unghiul α cu un cîmp magnetic H este :

$$E = -\mu H \cos\alpha = -\mu_H H \tag{35}$$

unde μ_H este proiecția lui μ pe direcția cîmpului. Din cauza agitației termice, unghiul α poate avea toate orientările posibile, astfel încît se pune problema să se calculeze valoarea medie a proiecției μ_H.

Legea de distribuție a lui L. Boltzmann arată că numărul de molecule care posedă energia E este proporțional cu $e^{-\frac{E}{kT}}$. Fracțiunea moleculelor cuprinse în unghiul solid $d\omega$ este proporțională cu $d\omega$. Numărul de molecule dn care se găsesc în unghiul solid $d\omega$ și ale căror axe au direcția α este :

$$dn = K \exp\left(-\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}\right) d\omega \tag{36}$$

K este o constantă, iar $d\omega$ — unghiul solid care corespunde lui $d\alpha$, deci $d\omega = 2\pi \sin\alpha \, d\alpha$ și deci :

$$dn = K \exp\left(-\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}\right) 2\pi \sin\alpha \, d\alpha \tag{37}$$

unghiul α variind de la 0 la π. Însumînd sau integrînd pentru o sferă în care se găsește molecula-gram **N**, se obține condiția :

$dn = \mathbf{N}$ din care rezultă valoarea constantei K:

$$\mathbf{N} = \frac{2\pi K}{x} (e^{x} - e^{-x}) \tag{38}$$

unde

$$x = \frac{H\mu_0}{kT}$$

Proiecția medie $\bar{\mu}_H$ va avea valoarea:

$$\mu_H = \frac{\int \mu \cos \alpha \, dn}{\int dn} = \frac{\int e^{\frac{\mu H \cos \alpha}{kT}} \cos \alpha \, d\omega}{\int e^{\frac{\mu H \cos \alpha}{kT}} \, d\omega} \tag{39}$$

Notînd $\cos\alpha = y$, $-\sin \alpha \, d\alpha = dy$ și observînd limitele de integrare, expresia (39) devine:

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu \int_{-1}^{+1} e^{xy} y \, dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} \, dy} \tag{40}$$

Integrala de la numitor se calculează imediat:

$$I = \int_{-1}^{+1} e^{xy} \, dy = \frac{e^{x} - e^{-x}}{x} \tag{41}$$

Integrala de la numărător este $\frac{dI}{dx}$. Efectuînd operațiile se obține:

$$\bar{\mu}_H = \mu \left(\frac{e^{x} + e^{-x}}{e^{x} - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right) = \mu L(x) \tag{42}$$

unde $L(x)$ este funcția lui Langevin. Dacă se dezvoltă paranteza de mai sus rezultă:

$$\frac{\bar{\mu}_H}{\mu} = \frac{x}{3} - \frac{1}{45} x^3 + \frac{2}{945} x^5 + \ldots \tag{43}$$

și cu x mic:

$$\frac{\bar{\mu}_H}{\mu} = \frac{x}{3} \text{ sau } \bar{\mu}_H = \mu \frac{x}{3} = \frac{H\mu^2}{3kT} \tag{44}$$

Se regăsește astfel legea lui Curie. Dacă se adaugă efectul diamagnetic se obține :

$$\overline{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{3kT} - \frac{e^2 H}{6mc} \tag{45}$$

Momentul atomic sau molecular devine :

$$\mathbf{N}\overline{\mu}_H = \frac{\mathbf{N}\mu^2 H}{3kT} = \frac{(\mathbf{N}\mu)^2\, H}{3\mathbf{N}kT} = \frac{(\mathbf{N}\mu)^2\, H}{3RT} = \chi_a\, H \text{ sau } \chi_m\, H \tag{46}$$

unde prin definiție $\mathbf{N}\mu$ este momentul pe care l-ar lua atomul-gram sau molecula-gram dacă toate momentele particulare ar fi paralele, ceea ce corespunde saturației magnetice. Deci, dacă $\mathbf{N}\mu = \mu_0$ se obține pentru χ_a sau χ_m :

$$\chi_a = \frac{\mu_0^2}{3RT} \tag{47}$$

sau din legea Curie : $\chi_a = \frac{C_a}{T}$ sau $\chi_m = \frac{C_m}{T}$ de unde $\mu_0 = \sqrt{3\, RC_a}$ și $\mu_0 = = \sqrt{3R\chi_a T}$ și expresii analoge pentru mărimile molare.

Momentul magnetic orbital. Un electron care se mișcă pe un cerc cu o viteză unghiulară ω capătă un moment magnetic egal cu suprafața cercului, înmulțit cu intensitatea curentului produs de mișcarea electronului. Pentru o mișcare pe o elipsă cu focarele F_1 și F_2 (fig. 241), dacă T este perioada mișcării $\nu = 1/T$ și $I_{uem} = \frac{e_{ues}}{cT}$, deci :

$$\mu = \frac{eS}{cT} \tag{48}$$

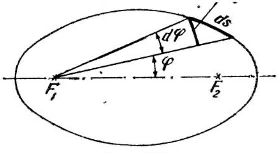


Fig. 241

unde S este aria elipsei : $S = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} r^2\, \mathrm{d}\varphi$. Momentul cinetic este

$$p_\varphi = mr^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \tag{49}$$

unde $r\frac{d\varphi}{dt}$ este viteza momentană pe elipsă. Urmează

$$S = \frac{1}{2}\int_0^T \frac{p_\varphi}{m}\,dt = \frac{1}{2}\frac{p_\varphi}{m}T \tag{50}$$

şi

$$\mu = SI = \frac{e_{ues}}{2mc}p_\varphi \tag{51}$$

Însă într-un atom $p_\varphi = l\frac{h}{2\pi}$ unde l este numărul cuantic orbital.

Deci :

$$\mu = l\frac{h}{2\pi}\frac{e}{2mc} = l\mu_B \tag{52}$$

sau $\sqrt{l(l+1)}\ \mu_B$ după mecanica ondulatorie. Valoarea : $\frac{eh}{4\pi\, mc} = 9{,}27\cdot 10^{-21}$ erg Gs^{-1} se numeşte magneton Bohr (μ_B).

Momentul magnetic de spin. Efectul Zeeman arată că momentul magnetic al electronului este $2\frac{e}{2mc}p_s$, unde p_s are valoarea $s\frac{h}{2\pi}$ deci :

$$\mu = 2s\frac{he}{4\pi\, mc} \tag{53}$$

sau fiindcă s în valoare numerică este întotdeauna egal cu : $\sqrt{s(s+1/2)} = \sqrt{1/2\,(1+1/2)}$ se poate scrie :

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\ \frac{h}{4\pi}\cdot\frac{e}{mc} = \frac{2\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{h}{4\pi}\cdot\frac{e}{mc} = \sqrt{3}\ \mu_B \tag{54}$$

adică $1{,}62\cdot 10^{-20}$ erg. Gs^{-1}.

Teoria cuantică a paramagnetismului a fost elaborată de J. H. van Vleck (1932).

Proprietăţile magnetice şi structura atomilor şi moleculelor. Ţinînd seama numai de momentele de spin, o moleculă care posedă n electroni impari, posedă un moment magnetic rezultant $\sqrt{n(n+2)}$ magnetoni Bohr şi deci susceptibilitatea paramagnetică molară se poate defini prin formula :

$$\chi_m = \frac{\mu_0^2}{3RT} = \frac{(5556)^2\, n\,(n+2)}{3RT} = \frac{0{,}124}{T}\, n\,(n+2) \tag{55}$$

În formulă este conținută afirmația că momentul magnetic pe molecula-gram este $\mu_0 = \sqrt{n\,(n+2)}\,5556$, care va trebui corectată de diamagnetism. Pentru $n = 1$ la 20°C $\chi_m = 1270 \cdot 10^{-6}$ și pentru $n = 2$ (de exemplu oxigenul) $\chi_m = 3385 . 10^{-6}$.

Altfel exprimat, momentul magnetic al unei molecule cu un electron impar este $\sqrt{3}\ \mu_B$, iar pentru cea cu doi electroni impari :

$$\sqrt{2\ (2+2)}\ \mu_B = \sqrt{8}\ \mu_B = 2{,}83\ \mu_B \text{ etc. (tabelul 109)}$$

Tabelul 109. **Momentul magnetic**

Numărul electronilor impari	Spin total S	μ_B
0	0	0
1	$\pm\frac{1}{2}$	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,88
4	2	4,90
5	5/2	5,91

Paramagnetismul, fiind o proprietate vectorială, nu se pretează la o aditivitate adevărată. Majoritatea metalelor sînt paramagnetice, însă susceptibilitățile lor sînt mai mici decît cele corespunzătoare unui electron impar, ceea ce se explică prin faptul că în stare metalică electronii nu sînt asociați cu nucleele, ci formează un sistem mobil, care determină paramagnetismul slab, independent de temperatură (W. P a u l i — 1927). Oxigenul și sulful S_2 în stare de vapori manifestă un paramagnetism corespunzător la 2,83 μ_B. Toți compușii care posedă un număr impar de electroni sînt paramagnetici (G. N. L e w i s — 1923), ceea ce a fost verificat la oxidul și dioxidul de azot și la dioxidul de clor. Acești compuși au fost formulați cu legături de trei electroni, pentru a pune în evidență în mod simplist existența elctronilor impari.

Acidul hipofosforic are formula dublă $H_4P_2O_6$ și nu H_2PO_3. Dacă ultima formulare ar fi valabilă, ar fi trebuit ca sărurile $NaHPO_3$ și Ag_2PO_3 să fie paramagnetice ; experimental se constată că ele sînt diamagnetice, lucru ce obligă să se admită că electronul impar se împerechează și că, deci, compușii sînt dubli : $Na_2H_2P_2O_6$, $Ag_4P_2O_6$.

Ionii simplii ai elementelor din grupele principale ale sistemului periodic (Na^+, Ca^{2+}, O^{2-}, Cl^-, Br^-, K^+ etc.), avînd o configurație de gaz rar, sînt diamagnetici. Majoritatea moleculelor covalente, ca : H_2O, H_2, Cl_2, N_2, CO_2, SO_2, HCl, HBr, PH_3, H_2S etc., care posedă numai electroni cuplați, cu spini antiparaleli, sînt diamagnetice. Ionii simplii ai metalelor tranziționale, dintre care unii cu număr total de electroni pari, posedă totuși electroni impari, atît în soluție cît și în stare solidă. Paramagnetismul experimental (μ_{ef} = momentul efectiv) coincide cu cel calculat pe baza formulei de spin (tabelul 110)

$$\mu_{ef} = 2\sqrt{S\ (S+1)} = \sqrt{n\ (n+2)} \tag{56}$$

L. P a u l i n g (1931) a explicat proprietățile magnetice ale ionilor complecși și magnetismul anormal. Scăderea paramagnetismului ionului simplu, cînd acesta este complexat, s-a explicat prin împerecherea unor electroni. Astfel, ionul de fier (II) care posedă patru electroni impari,

Tabelul 110. **Momente magnetice ale unor ioni**

Ionul	Electroni 3*d*	Termenul fundamental	$\mu_{ef} = \sqrt{n(n+2)}$	$\mu e_{ef \cdot exp}$
Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}	0	$^1S_0$	0,00	0,0
Ti^{3+}, V^{4+}	1	$^2D^1/_2$	1,73	1,77–1,79
V^{3+}	2	$^3F_2$	2,83	2,76–2,85
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	$^4F^1/_2$	3,87	3,68–4,00
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	$^3D_0$	4,90	4,80–5,06
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	^6S	5,92	5,2–6,0
Fe^{2+}	6	$^2D_4$	4,90	5,0–5,5
Co^{2+}	7	$^2F^1/_2$	3,87	4,4–5,2
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	2,83	2,9–3,4
Cu^{2+}	9	$^2D^1/_2$	1,73	1,8–2,2
Cu^{+}, Zn^{2+}	10	$^2S_0$	0,00	0,0

are configurația dată în fig. 242 și un moment magnetic de 4,9 μ_B, pe cînd ionul hexaciano-ferat (II) are momentul magnetic nul. În figură Ar înseamnă configurația electronică a argonului. Acest fapt se datorește împerecherii electronilor 3*d* ai fierului în orbitalii 3*d*, pentru a rămîne liberi doi orbitali

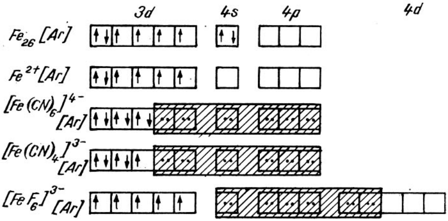


Fig. 242

3*d*, unul 4*s* și trei **4***p* ceruți de hibridizarea octaedrică d^2sp^3. Ionul hexacianoferat (III) prezintă un moment magnetic corespunzător unui electron impar (1,8 μ_B). Ionul $[FeF_6]^{3-}$ prezintă un moment magnetic de 5,9 μ_B ca și ionul fier (III). Se presupune în acest caz un aranjament al electronilor

care nu afectează starea electronică a ionului de fier trivalent. Se formează un „complex extern".

Diferența în proprietățile magnetice ale celor două tipuri de combinații „cu spin maxim" (High spin complex) și cu „spin minim" (low spin complex) a fost folosită drept un criteriu pentru tipul de legătură. Scăderea momentului magnetic s-a considerat drept un criteriu al tipului de legătură covalentă, pe cînd persistența sa în unele combinații complexe, ca și în cele ionice, s-a considerat un criteriu pentru o legătură ionică. Acest criteriu nu are însă o valabilitate generală.

J. H. van Vleck (1935), admițînd o interacțiune electrostatică între liganzi și ionul central, explică același fenomen prin tăria diferită a cîmpului liganzilor, tărie, caracterizată prin parametrul Δ. Acest model a fost dezvoltat după anul 1950 (H. Hartmann). Interacțiunea unui ion central cu cîmpul produs de liganzi duce la scindarea orbitalilor d. În cazul unui cîmp octaedric, scindarea are aspectul din fig. 116. Diferența Δ dintre energia noilor orbitali notați cu E_g și T_{2g} depinde de intensitatea cîmpului liganzilor. Cînd cîmpul este slab, Δ mic, nivelele E_g și T_{2g} sînt apropiate și în conformitate cu principiul lui Hund, electronii ocupă aceste nivele, la început cîte unul și apoi se cuplează. În acest caz este vorba de un complex cu spin mare, magnetic normal. Cînd cîmpul liganzilor este puternic și Δ mare, nivelele E_g și T_{2g} sînt mult distanțate, se ocupă întîi nivelele T_{2g} cu unul și apoi cu doi electroni și numai după aceea se ocupă nivelele E_g. Rezultă în acest caz, combinații complexe cu spin mic, combinații complexe anormale din punct de vedere magnetic (v. p. 333)

Proprietățile magnetice au fost folosite ca o dovadă pentru adoptarea unui anumit tip de structură. Ionul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ este diamagnetic, în acord cu configurația electronică din fig. 243. Într-un ion diamagnetic $[Ni(CN)_4]^{2-}$ trebuie să fie implicați în formarea de legături orbitalii dsp^2.

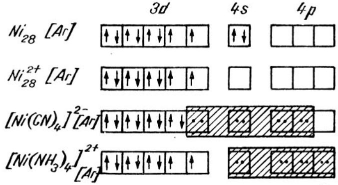


Fig. 243

Însă, o hibridizare dsp^2 cere o structură plană a ionului. Proprietățile magnetice sînt o dovadă pentru structura plană. Hibridizarea sp^3 cere o structură tetraedrică. În acest caz combinația complexă $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ trebuie să fie paramagnetică.

Nemetalele, cu excepția oxigenului și a sulfului, precum și un număr de metale, gazele rare și elementele subgrupelor b sînt diamagnetice. Într-o grupă a sistemului, susceptibilitatea diamagnetică crește cu numărul de ordine. Susceptibilitățile ionilor sînt egale cu cele calculate pornind de la raza ionilor. Și acestea cresc într-o grupă a sistemului de sus în jos și descresc, de exemplu, de la Cl^-, K^+ la Ca^{2+}.

P. Pascal (1908 — 1913) a făcut un studiu asupra susceptibilității molare, arătînd că aceasta este o proprietate aditivă și constitutivă. Se determină incremente (module) atomice și constante structurale care țin seama de accidentele de structură, din care se calculează aditiv susceptibilitatea.

S-a atribuit anionilor și cationilor module magnetice cu scopul de a da susceptibilitatea molară prin aditivitate. Susceptibilitatea unor săruri dizolvate se compune aditiv din susceptibilitățile diferiților ioni (tabelul 111). Aceasta rezultă din faptul că diferența susceptibilităților cu cation comun nu depinde de cation și a unor săruri cu anion comun, nu depinde de anion. Susceptibilitatea ionilor în cristale variază foarte puțin în raport cu valorile măsurate în soluție.

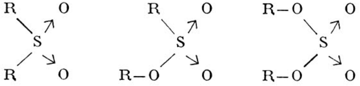
Tabelul 111. **Susceptibilitatea magnetică ionică**

Ionul	$\chi_{ion}.10^{-6}$	Ionul	$\lambda_{ion}.10^{-6}$	Ionul	$\chi_{ion}.10^{-6}$
Na^+	$-5,6$	NO_3^-	$-18,9$	Mn^{3+}	9 600
K^+	$-14,0$	ClO_3^-	$-30,2$	Fe^{2+}	11 900
Rb^+	$-23,0$	BrO_3^-	$-39,8$	Fe^{3+}	14 300
Cs^+	$-37,3$	IO_3^-	$-51,4$	Co^{2+}	10 700
Tl^+	$-35,7$	ClO_4^-	$-32,0$	Co^{3+}	11 900
NH_4^+	$-13,3$	CN^-	$-13,0$	Ni^{2+}	4 300
Ca^{2+}	$-5,5$	CNO^-	$-19,8$	Cu^{2+}	1 500
Sr^{2+}	$-14,8$	CNS^-	$-31,0$	U^{3+}	4 330
Ba^{2+}	$-27,8$	SO_4^{2-}	$-40,1$	U^{2+}	4 210
F^-	$-10,3$	CO_3^{2-}	$-29,5$	Ce^{3+}	2 900
Cl^-	$-25,1$	Cr^{2+}	9 600	Gd^{3+}	26 400
Br^-	$-36,4$	Cr^{3+}	6 300	Dy^{3+}	43 000
I^-	$-54,2$				

Tabelul 112. **Susceptibilitatea unor compuși ai sulfului cu oxigen**

Compusul	Susceptibilitatea χ	Diferențe între susceptibilități	Diferențe între diferențe
S	$-15,2 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 4,75 \cdot 10^{-6}$	
$>SO_2$	$-24,7 \cdot 10^{-6}$		
$-SO_3^-$	$-28,5 \cdot 10^{-6}$	$-3,8 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 4,45 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	$-33,6 \cdot 10^{-6}$	$-5,1 \cdot 10^{-6}$	

În unele cazuri, diamagnetismul confirmă formulele impuse de teorie electronică. Sulfonele $>SO_2$, sulfații SO_4^{2-}, sulfonații $-SO_3^-$ posedă susceptibilități diamagnetice comparabile cu a sulfului (tabelul 112). Susceptibilitatea celor patru compuși formează o progresie aritmetică cu rația egală cu cea a susceptibilității atomice a oxigenului simplu legat ($\chi_0 = 4{,}6 \cdot 10^{-6}$) așa cum există în alcooli, în eteri etc. Aceasta justifică formulările de mai jos pentru sulfone, sulfiți și sulfați, care sînt în acord cu rezultatele date de razele X :



Susceptibilitatea diamagnetică depinde de direcția în cristal, cu alte cuvinte este vorba de o anizotropie diamagnetică. Aceasta este folosită în rezolvarea unor probleme de structură.

În grafit, susceptibilitatea diamagnetică pe o direcție perpendiculară pe plane, adică paralelă la axa hexagonală, este $-21{,}5 \cdot 10^{-6}$, la temperatura obișnuită, mult mai mare decît susceptibilitatea paralelă cu aceste plane. Această valoare se explică prin prezența unor electroni π care ar poseda chiar un anumit caracter de electroni liberi.

Admițînd că în benzen este un ciclu, deci orbite ale celor 6 electroni π orientate, rezultă :

$$\chi = \frac{Ne^2}{4\,mc^2}\,\Sigma \bar{r}^2 = \frac{Nne^2}{4\,mc^2}\,\bar{r}^2 = -\,2832 \cdot 10^{10}\, n\, \bar{r}^2$$

unde $n = 6$ este numărul de electroni π și $\bar{r}$ raza medie a cercului pe care aceștia se mișcă. Se obține cu valoarea experimentală $\chi = -59 \cdot 10^{-6}$, o rază de 1,53 Å, în timp ce raza cercului circumscris hexagonului este 1,39 Å. Deci electronii π se rotesc în jurul ciclului format de atomii de carbon legați prin legături σ. Proprietățile magnetice sînt deci un argument pentru delocalizarea electronilor π.

Spectrele de rezonanță paramagnetică electronică. Acest fenomen este un fel de efect Zeeman (scindare a liniilor spectrale în cîmp magnetic). Într-un cîmp magnetic de intensitate determinată, nivelele energetice degenerate ale unui sistem electronic care au un moment de spin total $S \neq 0$ și conțin mai multe componente degenerate se scindează în noi subnivele. Fenomenul descoperit de J. K. Zavoiski (1946) se mai numește *rezonanță electronică de spin* (R.E.S.).

Fie o moleculă cu spinul S și momentul magnetic μ_S :

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B \tag{57}$$

unde g este factorul lui Landé. În cîmpul magnetic H, momentul ia numai valorile a căror proiecție după direcția H satisfac relația :

$$\mu_H = g m_s \mu_B \tag{58}$$

unde m_s este un număr întreg (numărul cuantic magnetic de spin) pozitiv sau negativ, sau zero. Momentul magnetic execută o precesie în jurul cîmpului cu frecvența Larmor. Energia potențială de interacțiune dintre moment și cîmp este :

$$E_{int} = - m_s g H \mu_B \tag{59}$$

Variația energiei la trecerea de la o orientare la alta este :

$$\Delta E_{int} = g H \mu_B \Delta m_s = \pm g H \mu_B \tag{60}$$

În relația (60) este conținută regula de selecție $\Delta m_s = \pm 1$. Fotonul emis sau absorbit are energia :

$$h\nu = g H \mu_B \tag{61}$$

de unde se calculează frecvența de rezonanță.

Frecvența de rezonanță este egală cu frecvența Larmor (v. I. Cădariu Chimie fizică, vol. 1, p. 123).

Proba de cercetat se introduce într-un tub metalic *1* (fig. 244) la capătul căreia se găsește emițătorul de microunde *2*. La capătul celălalt al tubului se găsește un receptor *3* care transmite semnalul primit prin amplificatorul *4* la oscilograful *5*. Tubul se găsește într-un cîmp magnetic *6*. Se lucrează la frecvență fixă a emițătorului. Se modifică cîmpul magnetic prin baleiajul curentului, care străbate bobina electromagnetului. Cînd intensitatea cîmpului magnetic atinge valoarea de rezonanță, adică cea care satisface relația (61) pentru frecvența dată, are loc absorbția undelor în probă și intensitatea radiației care ajunge la receptor scade. Pe ecranul oscilografului apare spectrul de absorbție în coordonate intensitate-cîmp, sub forma unui minim.

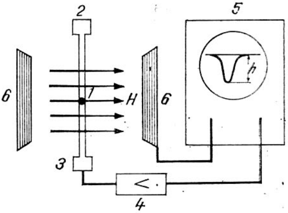


Fig. 244

Spectrul conține o singură linie spectrală. Poziția liniei depinde de factorul g și dă informații asupra traiectoriei electronului. Înălțimea h depinde de concentrația spinilor neîmperechiați din probă. Lărgimea liniei depinde de viața medie (sau timpul de relaxare) a stării excitate. În cazul complexului $[Cu(en)_3]SO_4$ se găsesc valori ale lui g mai mici

decît în cazul ionului complex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(R. Rajan și T. R. Reddy 1963). Aceasta arată că electronul impar al cuprului este angajat în legături mai puternice cu oxigenul moleculelor de apă decît cu azotul etilendiaminei.

Tranzițiile între noile componente se fac cu frecvență de 10000 — — 30000 Hz ce corespund la lungimi de undă de 1 — 3 cm, adică în domeniul microundelor. Scindarea aceasta a nivelelor în cîmpul magnetic este de ordinul cîtorva cm^{-1}, deci este ușor acoperită de alte perturbații. Pentru un număr impar de electroni de valență, posibilitatea de scindare a stării fundamentale, deci a rezonanței paramagnetice, este asigurată teoretic, pe cînd pentru un număr par de electroni, aceasta poate sau nu să apară. Rezonanța paramagnetică este legată în principal de degenerarea termenului fundamental. Observarea fenomenului depinde de frecvența microundelor folosite. În combinațiile octaedrice ale V^{3+} (d^2) sînt necesare microunde de frecvență enormă. Rezonanța paramagnetică nu s-a putut observa. Pentru combinațiile complexe octaedrice ale Mn^{2+} (^6S), (d^5) cu $S = 5/2$ se observă cinci tranziții între cele șase nivele energetice. Metoda RES permite punerea în evidență a radicalilor liberi. Din lungimea liniei se măsoară viața lor.

Rezonanța magnetică nucleară. Protonii și neutronii posedă momente magnetice de spin. Deci nucleele formate din aceste particule vor prezenta un moment magnetic de spin nuclear μ_n.

În mod analog ca la rezonanța electronică de spin, pentru o frecvență ν a undelor electromagnetice, condiția de rezonanță va fi dată pentru o valoare a cîmpului magnetic exterior H de relația :

$$h\nu = g\,\mu_n \cdot H \tag{62}$$

Magnetonul nuclear μ_n este definit de relația :

$$\mu_n = \frac{e\,h}{4\pi\, m_p c} \tag{63}$$

unde m_p este masa protonului, iar g este un factor giromagnetic nuclear, caracteristic diferitelor nuclee. Frecvența ν, la același cîmp magnetic se situează în domeniul undelor scurte.

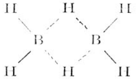
Emițătorul de unde scurte *1* (fig. 245) generează un cîmp electromagnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul produs de electromagnetul *2*. Proba *3* absoarbe la rezonanță energie. Se poate măsura fie radiația electromagnetică absorbită fie cea remisă de probă folosind un amplificator de înaltă frecvență *4*, un detector *5*, amplificator de joasă frecvență *6* și un oscilograf *7*. Frecvența cîmpului magnetic exterior H se modifică prin baleiajul *8* al curentului elctromagnetului.

Rezonanța este foarte sensibilă la variațiile cîmpului exterior. Norul de electroni ecranează nucleele de cîmpul exterior. Pentru a realiza rezonanța, trebuie mărită intensitatea cîmpului cu atît mai mult cu cît

este mai pronunțată ecranarea. Forma norului de electroni depinde de structura chimică a moleculei. Deplasarea liniei spectrale dă indicații asupra structurii moleculei.

Spectrul de rezonanță protonică al alcoolului etilic, prezintă trei maxime cu înălțimile în raport 1 : 2 : 3, arătînd că în moleculă, există trei feluri de atomi de hidrogen ($-OH$, $>CH_2$, $-CH_3$) din punctul de vedere al ambianței chimice.

Diboranul B_2H_6 prezintă două linii de rezonanță protonică cu înălțimile în raport 1 : 2, ceea ce pledează pentru formula :



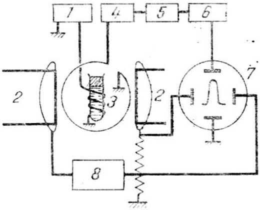


Fig. 245

Doi atomi de hidrogen sînt legați prin orbitali tricentrici, pe cînd ceilalți patru prin orbitali bicentrici.

Feromagnetismul. Feromagnetismul este o proprietate legată de existența rețelei cristaline. Substanțele feromagnetice se magnetizează puternic chiar în cîmpuri slabe, tinzînd către o valoare de saturare pe măsura creșterii tăriei cîmpului. Substanțele feromagnetice rețin din magnetizare, după îndepărtarea cîmpului. Aceste substanțe constau din domenii de circa 0,01 mm diametru, ale căror momente atomice sînt paralele, datorită orientării spontane a electronilor de conductibilitate. În absența cîmpului exterior, diferitele domenii își orientează momentele în direcții diferite (în cazul fierului, situate de-a lungul laturilor unui cub și de-a lungul diagonalelor unui cub centrat, pentru nichel). Cîmpul magnetic reorientează domeniile. La punctul Curie, substanța devine paramagnetică, existența domeniilor încetează. Teoria feromagnetismului elaborată de P. W e i s s se bazează pe ideea experienței unui ,,domeniu de magnetizare'' și a cîmpului molecular.

Substanțele solide diamagnetice formate din ioni paramagnetici care la o temperatură caracteristică (temperatură Neel) posedă o susceptibilitate paramagnetică pronunțată se numesc antiferomagnetice (de exemplu MnO).

Există și substanțe ferimagnetice, ca de exemplu Fe_3O_4 (L. N e e l — 1948). Feritele sînt o clasă de substanțe solide cristalizate, nemetalice, cu o permeabilitate magnetică de același ordin de mărime ca și metalele feromagnetice. Formula lor este $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ unde M este un metal divalent. Feromagnetismul feritelor se numește ferimagnetism. Feritele se deosebesc de substanțele feromagnetice prin caracterul lor de semiconductori și alte detalii de comportare. Rezistivitatea lor este de un milion pînă la

un miliard de ori mai mare decît a celor feromagnetice. Aceste substanțe (Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ etc.) sînt folosite la transformatoare, ca antene, ca elemente de memorie etc.

SPECTRELE MOLECULARE

Spectrele de emisie și de absorbție ale atomilor se datoresc unor tranziții electronice și sînt spectre de linii. Spectrele de absorbție și de emisie ale moleculelor sînt spectre de benzi.

Liniile spectrale din acest spectru complex sînt provocate de absorbția unei cuante de energie, proces în care molecula trece într-o stare energetică excitată. Energia absorbită este apoi eliberată.

Energia moleculelor se compune din :

$$E = E_T + E_R + E_V + E_E \tag{64}$$

unde indicii T se referă la energia de translație, R — la energia de rotație, V—la energia de vibrație și E—la energia electronică. Energia mișcării de translație nu este cuantificată și se omite.

Spectrele moleculelor pot fi explicate prin trei mecanisme limită.

1. Un electron al moleculei suferă o tranziție de pe un nivel electronic pe altul, producînd un fenomen optic, adică o linie spectrală care aparține unui spectru electronic, peste care se suprapun procesele următoare.

2. Molecula suferă o vibrație, adică o deplasare pendulară a atomilor sau radicalilor în moleculă. Spectrul care rezultă se numește spectru de vibrație. De obicei se găsește combinat cu al treilea tip ca spectru de vibrație-rotație.

3. Molecula suferă o rotație ce corespunde unei absorbții și unei emisii de lumină, caracterizată prin spectrul de rotație.

Potențialul critic al unei molecule care este o măsură a diferențelor de energie a două stări electronice este de ordinul a 5 eV, adică de circa $8 \cdot 10^{-12}$ erg/moleculă. Introducerea acestei valori în ecuația $E = h\nu$ unde $h = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg/s arată că frecvența radiației care însoțește o tranziție electronică este de circa $1{,}2 \cdot 10^{15}$ vibrații pe secundă, echivalentă cu o lungime de undă de 2 500 Å. Deci, spectrele electronice apar în ultraviolet (tabelul 113).

Spectrul de rotație pur se observă greu din cauza surselor puțin intense în infraroșu și a lipsei materialelor transparente. Spectrul de rotație constă din mai multe linii a căror intensitate trece printr-un maxim. Spectrul de vibrație se observă mai ușor, însă faptul că este combinat cu cel de rotație conferă liniilor de vibrație un gen de structură fină, apărînd un spectru de vibrație-rotație. Spectrul electronic este mai complicat fiind însoțit de variații cuantificate ale energiilor de vibrație și de rotație.

Tabelul 113. **Tipuri de spectre și domenii spectrale**

Tipul	Regiunea	λ	$h\nu N$, kcal/mol
Rotație	Microunde	1 cm	0,00286
		1 mm	0,0286
Vibrație	Inrfraroșu depărtat	25 μ	7,15
Rotație	Infraroșu apropiat	1 μ	28,6
	Vizibil, limită roșie	8 000 Å	35,8
	Vizibil, galben	5 700 Å	50
	Vizibil, limită violetă	4 000 Å	70
Electronic			
	Ultraviolet apropiat	3 000 Ä	140
	Ultraviolet depărtat	2 000 Å	140
	Ultraviolet de vid	1 500 Å	193

Spectrele de rotație moleculară. Energia de rotație este de ordinul a 0,01 eV. Chiar agitația termică poate produce prin ciocniri agitația de rotație. Spectrele de rotație ale moleculelor se pot obține în stare pură. N. Bjerrum a inițiat în anul 1912 teoria spectrelor de bandă, de rotație. Considerînd mișcarea de rotație a unei molecule formată din masele m ce se rotesc în jurul unei axe cu vitezele liniare v, energia de rotație poate fi exprimată astfel :

$$E = \frac{1}{2} \sum mv^2 \tag{65}$$

Dacă ω este viteza unghiulară și n numărul de rotații pe secundă se obține $\omega = 2\pi n$ și $v = \omega r$, unde r este distanța masei m la axa de rotație. Relația (65) se scrie :

$$E = \frac{1}{2} \sum m\omega^2 r^2 = \frac{\omega^2}{2} \sum mr^2 = \frac{\omega^2}{2} I = 2\pi^2 n^2 I \tag{66}$$

unde $I = \sum mr^2$ este momentul de inerție. Fiind o mișcare periodică, principiul de cuantificare al lui A. Sommerfeld impune vitezei unghiulare de rotație ω sau v un număr restrîns de valori. Dacă q este unghiul ce caracterizează poziția moleculei rezultă :

$$\omega = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = q' ; \quad p = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}q'} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\omega} = \omega I \tag{67}$$

și condiția de cuantificare devine :

$$\int_0^{2\pi} p\mathrm{d}q = jh \quad \text{sau} \quad \int_0^{2\pi} \omega I \,\mathrm{d}q = 2\pi\omega I = jh \tag{68}$$

unde j este un întreg (numărul cuantic de rotație al moleculei). Se obține deci :

$$\omega = \frac{jh}{2\pi I} \quad \text{și} \quad n = \frac{jh}{4\pi^2 I}, \quad \text{iar} \quad E = \frac{j^2 h^2}{8\pi^2 I} \tag{69}$$

Regula de selecție este $\Delta j = \pm 1$, după cum este o absorbție sau o emisie de lumină. Liniile spectrului de rotație de absorbție vor avea frecvențe ν_r definite de relația :

$$\nu_r = \frac{1}{h}[E_{j+1} - E_j] = \frac{h}{8\pi^2 I}[(j+1)^2 - j^2] = \frac{h}{8\pi^2 I}(2j+1) \tag{70}$$

Deoarece în mecanica ondulatorie j^2 se substituie cu $j(j+1)$ se obține în loc de ecuația (69) :

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \tag{71}$$

Deci :

$$\nu_r = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I}[(j+1)(j+2) - j(j+1)] =$$

$$= \frac{h}{8\pi^2 I} 2(j+1) = \frac{h}{4\pi^2 I}(j+1). \tag{72}$$

Diferența de frecvențe de rotație între două linii consecutive depinde de momentul de inerție și formează o progresie aritmetică. Energia de rotație variază de la moleculă la moleculă în urma ciocnirilor termice. Există însă o valoare medie E_0 a lui E care corespunde unui j_0 ce va fi posedată de cele mai multe molecule.

Teoria echipartiției se traduce în acest caz prin $E_0 = kT$ întrucît pentru o moleculă diatomică există două grade de libertate în rotație, deci conform relației (69) se obține :

$$E_0 = \frac{j_0^2 h^2}{8\pi^2 I} = kT \text{ și } j_0 = \frac{2\pi\sqrt{2}}{h}\sqrt{kIT} = 0{,}160 \cdot 100^{20}\sqrt{IT}$$

Maximul de absorbție variază cu temperatura și măsurînd frecvența lui la diferite temperaturi, în anumite domenii, se măsoară momentul de inerție.

Spectre de rotație pură prezintă numai moleculele cu dipol permanent. La molecule perfect simetrice ca H_2, N_2, O_2 apare o disimetrie temporară sub acțiunea ciocnirilor, și excitației cu electroni și în acest caz poate apărea un spectru de rotație.

Poziția liniilor spectrului de rotație este influențată de o compoziție izotopică a elementelor. O stare energetică de rotație j este degenerată întrucît momentul cinetic poate avea $j + 1$ orientări față de o direcție privilegiată. Într-un cîmp exterior nivelele de energie se scindează (efect Stark de rotație). Din efectul Stark de rotație, se calculează momentul de dipol al moleculei. Liniile de rotație prezintă o structură hiperfină datorită faptului că nucleele posedînd un moment de cudrupol, dobîndesc o energie suplimentară într-un cîmp neuniform produs de electronii de legătură. Acest fenomen reflectă disimetria sarcinilor electrice de legătură și deci natura legăturii chimice.

Dimensiunile moleculelor. Pentru o moleculă diatomică de masă $m_1\, m_2$ la distanța r, singura rotație activă se face în jurul axei xy perpendicular pe linia nucleelor (fig. 246), trecînd prin centrul de greutate la distanța r_1 și r_2.

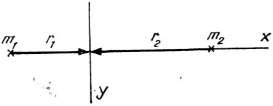


Fig. 246

În acest caz:

$$r_1 + r_2 = r; \quad m_1 r_1 = m_2 r_2; \quad \frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r}{m_1 + m_2};$$

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}. \tag{73}$$

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \tag{74}$$

Momentul de inerție devine:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2^2 r_1^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2 r_2^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 =$$

$$= \frac{r^2}{\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}} \tag{75}$$

Punînd:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

se obține momentul de inerție:

$$I = Mr^2$$

unde M este masa redusă a sistemului. Valoarea lui r se poate deduce din momentul de inerție I, care va fi dat de relațiile următoare. Notînd în relația (72) cu B fracția:

$$B = \frac{h}{8\,\pi^2 Ic} \tag{76}$$

se obține:

$$\lambda_r^{-1} = 2B\,(j + 1). \tag{77}$$

Relația (77) arată că numerele de undă ale liniilor emise diferă printr-un termen constant $2B$. Din B se poate calcula momentul de inerție I și fiindcă masele atomice sînt cunoscute se determină distanța interatomică r.

Spectrele de vibrație moleculară. Atomii unei molecule posedă o configurație de echilibru. Deplasarea unui atom din această configurație provoacă apariția unei forțe de semn contrar. Apare o mișcare vibratorie în jurul poziției de echilibru. O moleculă cu n atomi posedă 3 n grade de libertate. Din acestea, trei definesc mișcarea de translație și trei, cea de rotație. Cele $3n-6$ grade de libertate „interne" definesc vibrații fundamentale sau armonice, ce reprezintă mișcarea proprie a moleculei. Din acestea $n-1$ se numesc *vibrații* de *valență* sau paralel (stretching), fiind dirijate după dreptele ce unesc atomii și $2n-5$ perpendiculare pe legăturile de valență numite *vibrații de deformație*. Dacă toți atomii moleculei sînt aliniați și rotația utilizează 2 grade de libertate, vor fi $3n-5$ vibrații fundamentale, $n-1$ vibrații de valență și $2n-4$ vibrații de deformație. Numărul de vibrații fundamentale distincte este uneori mai mic și apare o degenerare.

O moleculă AB are numai o vibrație fundamentală, o moleculă AB_2 are trei vibrații, o moleculă coplanară AB_3 are patru vibrații în loc de șase și o moleculă tetraedrică AB_4 are patru vibrații în loc de nouă. Vibrațiile nu sînt active, decît dacă provoacă variația momentului dipolar din moleculă.

Pentru o moleculă AB_2 simetrică, neliniară se pot imagina trei tipuri de vibrații (fig. 247). În aceste trei tipuri disimetria electronică se conservă și toate cele trei vibrații sînt active.

În cazul unei molecule AB liniare, din vibrațiile ν_1', ν_2', ν_3' și ν_4' sînt active ν_2', ν_3' și ν_4' care sînt disimetrice, iar ν_3' este dublu degenerat (fig. 248). Vibrația ν_1' este inactivă în infraroșu.

Se consideră vibrația unei mase m supusă unei forțe elastice, proporțională cu elongația (legea lui R. Hooke, 1676). Cînd masa este la distanța

x, forța elastică este $F = -fx$, unde f este o constantă de proporționalitate ce măsoară tăria legăturii elastice. Ecuația mișcării se scrie :

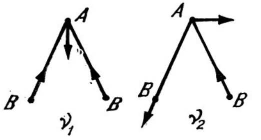


Fig. 247

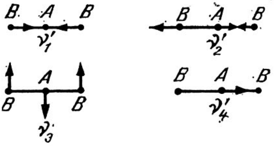


Fig. 248

$$\frac{m\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -fx \tag{78}$$

Soluțiile sînt de tip $x = a \sin \omega t$ unde a este amplitudinea și ω pulsația mișcării. Admițînd că la timpul $t = 0$, masa se găsește în origine, $x = 0$. Substituind, se obține :

$$-ma\,\omega^2 \sin \omega t = -fa \sin \omega t$$

deci

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Pentru două mase m_1 și m_2, asociate, care se atrag cu aceeași forță, vibrînd simultan, se înlocuiește m cu M (masa redusă). Momentul de oscilație este periodic și perioada este definită ca intervalul de timp cel mai scurt care separă apariția a două configurații identice ale sistemului. Deci :

$$x = a \sin \omega t = a \sin \omega (t + T), \text{ de unde } T = \frac{2\pi}{\omega} \text{ și}$$

$$T = 2\pi/\omega = 2\pi \sqrt{M/f} \tag{79}$$

sau fiindcă $\omega = 2\pi\nu_0$

$$\nu_0 = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{M}} \tag{80}$$

de unde $f = 4\pi^2\nu_0^2 M$ și ν_0 este frecvența fundamentală de vibrație. Pentru o masă m care oscilează în jurul poziției de echilibru cu elongația x, lucrul contra forței elastice ce derivă dintr-o energie potențială se poate exprima prin :

$$E_{pot} = \int_0^x fx\mathrm{d}x = \frac{x^2 f}{2} = 2\pi^2 a^2 \nu_0^2 m \cos^2 \omega t \tag{81}$$

Energia cinetică este :

$$E_c = \frac{m}{2}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = 2\pi^2\nu_0^2 ma^2 \sin^2 \omega t$$

Energia totală este constantă :

$$E_{tot} = E_c + E_{pot} = 2\pi^2\nu_0^2 ma^2 = \frac{fa^2}{2}$$

Această energie totală a oscilatorului armonic se transformă mereu din potențială în cinetică și invers, în procesul oscilației. O moleculă este însă un sistem oscilator capabil să emită și să absoarbă radiații, caracterizate prin frecvențe ν_v.

După M. Planck, energia unui oscilator este :

$$E = nh\nu_0 \tag{82}$$

unde n este un număr întreg.

După W. Heisenberg, în mecanica ondulatorie, un oscilator posedă energia :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \tag{83}$$

cu $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Regula de selecție este $\Delta n = \pm 1$.

Vibrațiile moleculare sînt o suprapunere a unei vibrații armonice pure și a unei vibrații anarmonice mai slabe. Deci formula (83) devine :

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hx\nu_0 \tag{84}$$

unde x este coeficientul de anarmonicitate. O tranziție ΔE va da o rază de frecvență :

$$\nu_v = \frac{1}{h}\Delta E_v = \nu_0 \Delta n\ [1 - (2n + \Delta n + 1)\ x] \tag{85}$$

Pentru absorbție, dacă molecula este în stare fundamentală $n = 0$, se obține frecvența fundamentală ν_1, însoțită de armonicele frecvenței fundamentale ν_2, $\nu_3 \ldots$:

$$\nu_1 = (1 - 2x)\ \nu_0, \quad \nu_2 = 2(1 - 3x)\ \nu_0$$

$$\nu_3 = 3(1 - 4x)\nu_0 \text{ etc.}$$

Spectrele de vibrație-rotație. Cu ajutorul frecvenței fundamentale ν_0 se poate rezolva problema caracteristicilor mecanice ale mișcării de vibrație. Apare însă un spectru de vibrație-rotație (Schwarzbild — 1916) :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \pm \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j + 1) \tag{86}$$

cu $\Delta n = \pm 1$ în general și $\Delta j = \pm 1$ totdeauna. Spectrul de vibrație-rotație constă dintr-o linie centrală de vibrație pură (activă numai cînd lipsește mișcarea de rotație), însoțită de două spectre de rotație de o parte și de alta a celui de vibrație, care trec fiecare printr-un maxim. Cu un aparat cu o putere de rezoluție mică, cele două benzi apar ca un dublet. Lărgimea acestui dublet se utilizează pentru calculul momentului de inerție al moleculei, iar centrul dubletului dă caracteristicile dinamice ale vibrației. Interacțiunea vibrație-rotație influențează puțin momentul de inerție și distanțele interatomice cresc puțin. Izotopii produc alterări ale momentului de inerție, ceea ce are ca efect o dedublare a razelor de rotație; acest fapt este folosit pentru a le determina masa și proporția (de exemplu $H^{35}Cl$ și $H^{37}Cl$). Pentru mișcarea armonică se poate scrie: $2\pi\nu = (f/M)^{1/2}$ unde f este constanta de forță, adică forța de atracție pe centimetru care acționează între nuclee. Între constantele de forță și lungimea legăturii s-au dat relații empirice. Datele necesare pentru calculele anterioare în cazul hidracizilor, sînt date în tabelul 114.

Tabelul 114. **Caracteristici spectrale ale moleculelor hidracizilor**

Substanța	ν_v, cm^{-1}	I, 10^{-40} g. cm^2	r, 10^{-8} cm	f, 10^2 dyn/cm
HF	4 141	1,35	0,92	9,2
HCL	2 989	2,65	1,28	4,8
HBr	2 650	3,31	1,42	3,9
HI	2 309	4,22	1,60	3,0

Spectrele electronice moleculare. Tranzițiile electronice sînt însoțite de o modificare a energiei de vibrație și de rotație. Aceasta pentru motivul că energia necesară unei tranziții electronice este mult mai mare decît cea necesară unor tranziții de vibrație sau de rotație. Tranziția electronică determină domeniul spectral (vizibil sau ultraviolet), cea de vibrație locul fiecărei benzi, iar cea de rotație poziția unei linii în interiorul benzii. Pentru o stare electronică sînt posibile mai multe nivele de vibrație și pentru o stare de vibrație mai multe stări de rotație. Spectrul care se observă este definit de relația:

$$\nu = \frac{1}{h}\{\Delta E_e \pm \nu_0 \Delta n\,[1 - (2n + \Delta n + 1)x]\} \pm$$

$$\pm\left[\frac{h}{8\pi^2 I}\,(j+1)(j+2) - \frac{h}{8\pi^2 I}\,j(j+1)\right] \qquad (87)$$

În spectrul de benzi complet are loc o deplasare a spectrului de vibrație din infraroșu în vizibil și ultraviolet și se repetă de un număr de ori egal cu numărul liniilor care se găsesc în spectrul electronic. Spectrul de rotație

este deplasat din infraroșu și repetat de atîtea ori, cîte linii se găsesc în spectrul de vibrație multiplicat.

Energia de disociere. Spectrul de vibrație format dintr-o succesiune de benzi care se apropie una de alta, spre frecvențe mari, prezintă o limită după care urmează un spectru continuu. Aceasta se explică prin faptul că energia de vibrație a moleculei atinge energia de disociație, molecula diatomică se descompune în doi atomi a căror energie de translație nu este cuantificată. Deoarece vibrațiile în moleculă cresc, molecula se găsește în stări energetice din ce în ce mai bogate în energie. Cînd numărul cuantic de vibrație n_D devine mare, molecula disociază.

Curba energiei potențiale a unei molecule diatomice care oscilează ca un oscilator anarmonic, este dată de ecuația lui P. M. Morse (1929) (fig. 249):

$$E_{pot} = D\,[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \tag{88}$$

unde r este distanța interatomică calculată la punctul M, ca zero; r_e — distanța interatomică de echilibru; D — energia de disociere; a — constantă pentru fiecare moleculă.

Dezvoltînd exponențiala în serie de puteri și reținînd numai primii doi termeni se ajunge la:

$$E_{pot} = Da^2x^2 \tag{89}$$

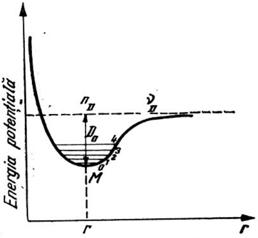


Fig. 249

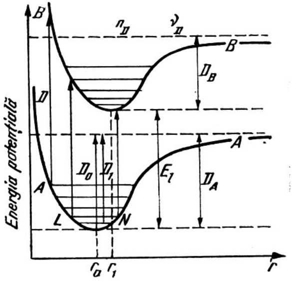


Fig. 250

care este cazul limită al oscilatorului armonic cu condiția să se considere:

$$f = 2Da^2 \tag{90}$$

În consecință parametrul a se poate exprima prin constanta de forță sau prin frecvență:

$$a = \sqrt{\frac{f}{2D}} \text{ sau } a = 2\pi\nu_0\sqrt{\frac{m}{2D}} \tag{91}$$

Rareori o moleculă disociază în stare normală. Disocierea se face uşor ca urmare a unei tranziţii electronice.

Stările electronice ale moleculelor prezintă curbe proprii ale energiei potenţiale (fig. 250).

În figură se reprezintă două stări electronice stabile (curbe cu minim) diferite şi prin distanţele interatomice. Energia de tranziţie electronică între starea A şi B este E_l. După J. Franck (1925) şi E. U. Condon (1926), o tranziţie optică este atît de rapidă încît atomii grei care oscilează nu au timp să-şi modifice poziţiile şi vitezele lor momentane. Tranziţiile de emisie şi absorbţie se reprezintă deci printr-o paralelă la axa ordonatelor, ceea ce indică faptul că în acest proces, distanţele interatomice rămîn constante. Cele mai probabile tranziţii între starea A şi B sînt din punctele L şi N, cînd energia cinetică de vibraţie este zero şi nucleele sînt în poziţii extreme, care durează cel mai lung timp. Fiindcă pentru o tranziţie electronică timpul este mic în raport cu cel de vibraţie a nucleelor ($\approx 10^{-13}$ s), distanţele interatomice rămîn constante. Timpul de existenţă a stării excitate este mare ($\approx 10^{-8}$ s) în raport cu cel al unei vibraţii moleculare.

Cînd are loc o tranziţie electronică D, în care energia de vibraţie este aşa de mare încît distanţa interatomică devine infinită, are loc disocierea. Produşii de disociere nu sînt în mod necesar atomi normali. Teoretic, punctul de convergenţă al benzilor de vibraţie-rotaţie, unde apare spectrul continuu permite calculul lui n_D, numărul cuantic de vibraţie corespunzător disocierii.

Considerînd energia de rotaţie mică şi energia de vibraţie ca a unui oscilator anarmonic, se obţine pentru energia de disociere :

$$E_D = \left(n_D + \frac{1}{n}\right) h\nu_0 - \left(n_D + \frac{1}{2}\right)^2 hx\nu_0 \tag{92}$$

din care se scade aceea care există la punctul cel mai jos $n = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 - \frac{1}{4} hx\nu_0 \tag{93}$$

Diferenţa multiplicată prin numărul lui Avogadro $\mathbf{N}$ şi împărţită cu echivalentul mecanic al caloriei J, dă energia de disociere în atomi, în stare fundamentală (în calorii mici) (tabelul 115) :

$$E = E_D - E_0 = \frac{\mathbf{N}h\nu_0}{J}\left[1 - (n_D + 1)\,x\right] \tag{94}$$

Se menţionează că se înţelege prin D, energia de disociere chimică a moleculei în atomi, raportată la starea fundamentală, iar D_0 este energia de disociere spectroscopică raportată la starea ipotetică de energie nulă.

Introducînd în ecuația lui Schrödinger energia potențială dată de relația (88) din care se scade D energia de disociere se trage concluzia că parametrul de anarmonicitate $x = \frac{h\nu_0}{4D}$.

Tabelul 115. **Energia de disociere a unor molecule**

Substanța	E kcal/mol	Substanța	E kcal/mol
H_2	102,6	ICl	49,4
Li_2	26	OH	(99)
Na_2	17	SO	(119)
K_2	12	CO	211
Rb_2	11	LiH	(57)
Cs_2	10	NaH	(51)
Hg_2	1,6	KH	(44)
P_2	115	NH	(97)
As_2	91	NaCl	98
Sb_2	(85)	NaBr	88
O_2	117,3	NaI	71
Se_2	62	KCl	101
Te_2	53	KBr	90
Cl_2	56,9	KI	76
Br_2	45,2	$H_2O = H +$ $+ OH$	(118)
I_2	35,4	—	—

Observație: Valorile din paranteză sînt nesigure

Spectrul Raman. Acest spectru a fost descoperit de fizicianul indian C. V. Raman (1928), concomitent cu fizicienii sovietici G. Landsberg și L. Mandelstamm și a fost prevăzut de A. Smekal (1923). Dacă un mediu molecular transparent nefluorescent în stare solidă, lichidă sau gazoasă este traversat de un fascicul de lumină monocromatică cu frecvență ν_0 și se observă fasciculul difuzat într-o direcție perpendiculară pe cea incidentă, se obține un spectru format dintr-o radiație principală de frecvență ν_0 (egală cu a fasciculului incident) însoțită de linii mai puțin intense cu frecvențe mai mici decît ν_0 (linii negative) sau mai mari decît ν_0 (linii pozitive). Numărul liniilor pozitive este mai mic decît cel al liniilor negative și sînt mai puțin intense (1/1000 din intensitatea radiației incidente). Diferența între frecvența liniei incidente ν_0 și cea a liniilor Raman este independentă de ν_0 și dependentă de structura combinației. Frecvența liniilor Raman este independentă de frecvența radiației incidente. Frecvențele Raman nu depind de starea substanței și toate radiațiile Raman se găsesc într-o stare de polarizare independentă de radiația incidentă.

Teoria elementară a efectului Raman este o aplicație a teoriei cuantelor. Se admite că o moleculă poate exista în mai multe stări energetice, datorite vibrației atomilor în molecule cu frecvențe corespunzătoare

radiațiilor absorbite. O cuantă de lumină de energie $h\nu$ și impuls $h\nu/c$ se ciocnește cu o moleculă de masă m în starea de vibrație E_{pot} și cu o viteză de translație momentană v. Există o anumită probabilitate ca molecula, în urma interacțiunii cu cuanta incidentă să treacă în starea de vibrație E_q și ca viteza și direcția sa să devină v'. Trebuie să se respecte legile conservării energiei și impulsului :

$$\frac{mv^2}{2} + E_{pot} + h\nu = \frac{mv'^2}{2} + E_q + h\nu'. \tag{95}$$

Variația energiei cinetice este foarte mică și se poate neglija :

$$E_{pot} + h\nu = E_q + h\nu' \text{ sau } \nu' = \nu - \frac{1}{h}(E_q - E_{pot}) \tag{96}$$

Lumina incidentă își schimbă direcția și este difuzată; lumina difuzată are frecvența ν', care este deosebită de frecvența incidentă prin $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = \frac{1}{h}(E_q - E_{pot}) \tag{97}$$

$\Delta\nu$ poate fi mai mare, egal sau mai mic decît zero, după cum energia în starea finală de vibrație E_q este mai mare, egală sau mai mică decît E_{pot}. În primul caz energia moleculei crește și frecvența luminii difuzate este mai mică decît frecvența radiației incidente. Cînd ciocnirea este elastică, frecvența radiației incidente nu se modifică, în acest caz avem de-a face cu difuziunea clasică Tyndall sau Rayleigh. Dacă ciocnirea este supraelastică, energia moleculei scade, lumina difuzată are frecvența mai mare decît cea incidentă, deci este deplasată spre violet (linie anti Stokes). În cazul în care $\Delta\nu \neq 0$ se vorbește de difuziune combinată și efectul se numește *difuziune combinată* sau *efect Raman*.

Interpretarea ondulatorie a efectului Raman pornește de la faptul că sub acțiunea cîmpului oscilant al radiației incidente, molecula se polarizează, dobîndind un dipol indus care oscilează sincron și în fază cu cîmpul inductor. Atomii moleculelor vibrează și ei. Această vibrație se suprapune peste cea incidentă modulînd-o, combinîndu-se cu ea, de unde numele spectrului. Spectrul Raman se datorește deci variației de dipol indus, determinată de vibrația atomilor în moleculă pe cînd spectrul de vibrație rotație variației dipolului permanent al moleculei. Intensitatea liniilor se poate înțelege ușor luînd în considerare probabilitatea de tranziție între diferite nivele, numărul probabil de molecule în anumite stări, cu care este proporțională intensitatea liniilor, mărimi ce se pot defini cu statistica Maxwell-Boltzmann-Einstein. În spectrul Raman sînt active numai vibrațiile care modifică polarizabilitatea moleculei.

În cazul moleculei AB_2 din fig. 248, vibrația ν_1' este inactivă în infraroșu, pentru că în cursul ei molecula rămîne mereu simetrică și momentul

dipolar este nul. Vibrația asimetrică ν_2' produce un dipol temporar, astfel încît aceasta este activă și în infraroșu și în Raman. Vibrația de deformare ν_3' produce o deformare a moleculei, deci și a polarizabilității ei, fiind activă în spectrul Raman și în infraroșu. Vibrația ν_4' activă în infraroșu nu este activă în spectrul Raman, deoarece în cursul vibrației forma moleculei nu se schimbă. Atomul A oscilează între cei doi atomi B, fără variația polarizabilității.

Cuanta incidentă este utilizată pentru mărirea energiei de vibrație și de rotație a moleculei. Cum efectul rotațiilor este mic, efectul Raman este datorit vibrațiilor atomilor în moleculă. Există o concordanță între frecvențele Raman și cele de vibrație și rotație din spectrele moleculare de bandă. În spectrul Raman, însă, se obțin mai multe linii, întrucît aici nu este obligatoriu ca molecula în stare excitată să fie polară. În spectrul Raman apar numai frecvențele de rotație pentru $\Delta j = 0, \pm 2$. Ultima tranziție este interzisă în infraroșu. Spectrul Raman se obține în vizibil, întrucît lumina excitatoare provine de la un arc cu mercur (4000 — 6000 Å). Moleculele cu structură asemănătoare posedă același tip de spectre Raman. Anumitor tipuri de legături le corespund anumite domenii de frecvență. Frecvențele de vibrație ale anumitor molecule cu o anumită dispoziție spațială se calculează după regulile elementare ale mecanicii. Se alege un model mecanic căruia i se prevăd, pe baza legilor mecanicii, frecvențele. Dacă acestea concordă cu spectrul Raman, substanța are structura modelului.

Corelația între frecvențele Raman și constituția chimică a fost observată de P. Daure (1929) și dezvoltată de K. W. F. Kohlrausch. Anumitor legături le corespund anumite variații ale frecvenței (tabelul 116). Apar influențe constructive.

Tabelul 116. **Frecvențe Raman pentru anumite legături**

Compusul	Legătura	$\Delta\nu$, cm^{-1}
Cl_2	Cl—Cl	556
$CH_3—Cl$	C—Cl	710
$H_3C—OH$	C—O	1 034
C_2H_4	C=C	1 630
CO	C≡O	2 155
R—CN	C≡N	2 172
C_2H_2	C≡C	2 159
R—COOH	C=O	1 660
R—COOR′	C=O	1 730
$CH_3—CH_3$	C—C	990

Tabelul 117. **Energia de disociere a unor molecule din spectrul Raman**

Legătură	E_D, kcal
H—O	120
H—N	98
H—S	75
H—Cl	100
H—Br	85
H—I	70
H—H	100

Din spectrul Raman se poate deduce constanta de forță și energia de disociere (tabelul 117). O serie de alte probleme se mai pot rezolva

prin efectul Raman: izomeria *cis-trans*, recunoaşterea unor forme tautomere, decelarea unor impurităţi în substanţe, urmărirea purificării unui produs.

Spectrele lichidelor. Cînd presiunea gazelor creşte şi interacţiunea dintre molecule este mare, diferenţa între nivelele nete de rotaţie şi între cele de vibraţie dispare tot mai mult şi în locul unui sistem de benzi apare o bandă lată. La lichide acest lucru este tipic. În locul benzilor, datorită tranziţiilor electronice, apar fîşii de absorbţie caracteristice învelişurilor electronice ale atomilor sau grupelor de atomi. Absorbţia luminii în lichide depinde de dizolvant, de grosimea stratului prin care trece lumina şi de concentraţia substanţei absorbante. Intensitatea luminii absorbite $\mathrm{d}I$ de un strat de substanţă în stare gazoasă, lichidă sau solidă cu grosimea $\mathrm{d}x$ este proporţională cu intensitatea radiaţiei incidente I şi cu grosimea stratului $\mathrm{d}x$:

$$\mathrm{d}I = -a\,I\,\mathrm{d}x \tag{98}$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}I}{I} = -a\,\mathrm{d}x \text{ sau } \frac{\mathrm{d}I}{I} = -a\int_0^x \mathrm{d}x$$

unde a este o constantă, numită *coeficient de absorbţie* sau de atenuare. Semnul minus arată că I scade cînd x creşte. Integrînd între I şi I_0 pentru un mediu cu grosimea x, se obţine:

$$\ln\frac{I}{I_0} = -ax \text{ sau } I = I_0\mathrm{e}^{-ax} \text{ sau } \lg\frac{I}{I_0} = -0{,}4343\,ax \tag{99}$$

Aceasta este legea lui H. Lambert (1760). Produsul $0{,}4343\,a$ se numeşte *coeficient de extincţie* şi se notează cu b. Pentru o substanţă gazoasă sau dizolvată, coeficientul de absorbţie şi cel de extincţie va fi proporţional cu concentraţia substanţei în faza respectivă:

$$a = \alpha c \tag{100}$$

$$b = \beta c \tag{101}$$

Relaţia (100) se numeşte legea A. Beer. Cu aceste expresii, legea Lambert devine legea Lambert-Beer:

$$I = I_0\mathrm{e}^{-\alpha c x} \text{ şi } I = I_0\cdot 10^{-\beta c x} \tag{102}$$

În relaţiile de mai sus α se numeşte coeficient molar de absorbţie şi β coeficient molar de extincţie al substanţei respective. Raportul $T = \frac{I}{I_0}$ se numeşte *transparenţă* (sau *transmitanţă*). Cologaritmul transparenţei $E = -\lg\frac{I}{I_0} = \lg\frac{I_0}{I}$ se numeşte extincţie (absorbanţă sau densitate optică).

Cînd substanța absorbantă se dizolvă într-un dizolvant neabsorbant, nu suferă transformări chimice, β este independent de concentrație (legea lui Beer). Dacă β depinde de concentrație, aceasta reflectă transformări chimice în soluție. Reprezentînd grafic coeficientul molar de extincție în funcție de lungimea de undă se obține curba de absorbție. Spectrofotometrele sînt aparate care înregistrează automat curba de absorbție. Aceasta este caracteristică pentru o substanță și servește la determinarea concentrației și identificarea substanței. Pentru evaluări cantitative ale concentrației se compară extincția soluției de cercetat cu cele înscrise într-o curbă etalon în care pe ordonată este dată extincția și pe abscisă concentrația.

Prin metoda spectrofotometrică combinată cu folosirea unor anumiți indicatori se poate studia concentrația ionilor de hidrogen (W. R. Brode — 1924). Metoda spectrofotometrică este larg utilizată pentru studiul formării în soluție a unor combinații complexe. Se citează metoda raportului molar al lui J. H. Yoe și A. L. Jones (1944), metoda variațiilor continue atribuită lui P. Job și G. Urbain etc. Pentru sistemul Hg^{2+} -difenilcarbazonă (J. L. Gerlach, R. G. Frazier, 1958), metoda raportului molar (fig. 251) reflectă o schimbare a pantei la un mol reactiv pentru un mol de ioni de mercur (II), ceea ce se interpretează ca fiind datorit formării unui compus. Pe ordonată este extincția. În metoda variațiilor continue se observă (fig. 252) un maxim la același

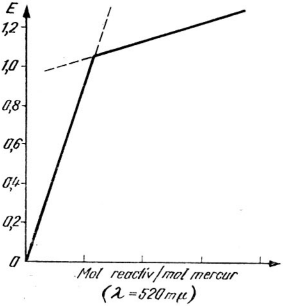


Fig. 251

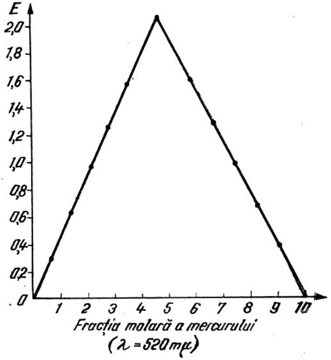


Fig. 252

raport molar Hg^{2+}-difenilcarbazonă 1 : 1. Prin aceleași metode, H. E. Bent și C. L. French (1941) au arătat că în soluția de $Fe(SCN)_3$, ionul $FeSCN^{2+}$ este cel care produce culoarea roșie intensă și nu moleculele $Fe(SCN)_3$.

Spectrele de fluorescență. Un atom excitat prin absorbția unei radiații poate pierde energia de excitare fie prin radiații, fie prin ciocnire cu alți atomi. Dacă gazul este la o presiune joasă, ciocnirile sînt rare și energia de excitare se pierde sub formă de radiații. Fenomenul se numește fluorescență sau fosforescență. Cînd electronul excitat revine direct la starea inițială frecvența radiației emise este egală cu a celei absorbite. (fluorescență de rezonanță). Cînd electronul revine pe un nivel superior celui de pe care s-a deplasat se emite o radiație de fluorescență cu frecvență mai mică decît cea absorbită. Cînd molecula excitată electronic este adusă într-o stare mai săracă în energie prin ciocniri neradiante ea poate reveni la starea fundamentală emițînd un foton de frecvență mai mică (tranziții G. Stokes — 1852). Dacă excitarea nu se produce din starea fundamentală și emisia are loc cu trecerea electronului în starea fundamentală se emite o radiație cu frecvență mai mare decît a celei absorbite (tranziții anti-Stockes). Fenomenul are loc la temperaturi înalte. Fluorescența încetează după încetarea iradierii.

Cînd fenomenul durează și după încetarea iradierii, el se numește fosforescență.

Molecula dintr-o stare fundamentală de singlet este excitată în altă stare de singlet. Printr-o tranziție neradiantă aceasta trece într-o stare intermediară metastabilă de triplet. Din această stare molecula revine prin fluorescență β foarte lent (fiind o radiație interzisă) la starea fundamentală. Se emite o radiație cu frecvență mai mică decît cea excitatoare. În alte cazuri molecula se reexcită termic din starea intermediară în starea de singlet și revine lent prin fluorescență α la starea fundamentală. Se emite o radiație cu aceeași frecvență ca și cea excitatoare. Fluorescența α este favorizată de creșterea temperaturii. Viața medie a stărilor excitate este de circa 10^{-8} s. Cînd presiunea crește, energia de excitare se pierde prin ciocniri și fluorescența scade. Spectrul de fluorescență apare în ultraviolet și, uneori, în vizibil. Intensitatea fluorescenței I_f este proporțională cu concentrația c :

$$I_f = BI_0 \ (1 - 10^{-kbc}) \ \text{sau} \ I_f = 2{,}30 \ BI_0kbc \qquad (103)$$

unde I_0 este intensitatea radiației incidente; B—fracțiunea din radiația incidentă absorbită; b—grosimea stratului de lichid prin care trece radiația și k—o constantă care depinde de dizolvant și de soluție.

Fenomenul poate fi folosit în scopuri analitice cantitative. Aparatele respective se numesc fluofotometre. Lumina excitatoare (lampă cu vapori de mercur) trebuie să se găsească în domeniul unei benzi de absorbție a compusului respectiv. Banda de fluorescență este deplasată față de cea de absorbție spre o lungime de undă mai mare. Spectrul de fluorescență nu se schimbă cînd lungimea de undă a radiației incidente variază destul de mult (fig. 253).

Există unele substanțe anorganice nefluorescente în stare pură, cărora dacă li se adaugă cantități mici de impurități (10^{-2}—10^{-4}%) numite

„activatori'' devin fosforescente (sulfura de zinc căreia i se adaugă cantități mici de săruri de mangan, bismut sau cupru).

Există o corelație între fluorescență și structura chimică. Introducerea unei grupe $-NH_2$ sau $-OH$ în molecula substanței fluorescente provoacă

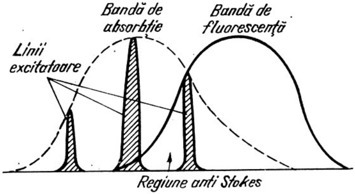


Fig. 253

o mărire a fluorescenței ; a unei grupe $-NO_2$ provoacă scăderea fluorescenței etc.

O moleculă excitată poate emite o radiație în urma ciocnirii cu un foton incident de aceeași frecvență cu cea pe care ar emite-o molecula însăși. Are loc fenomenul de emisie stimulată. Dispozitivele respective se numesc *maser* pentru microunde și *laser* pentru lumina vizibilă (Ch. H. Townes, M. G. Brasov și A. H. Prohorov). Fasciculele laser sînt monocromatice, paralele, coerente și excepțional de intense. Ele produc temperaturi de zeci de mii de grade și sînt capabile să găurească cele mai refractare corpuri.

15

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ. TERMOCHIMIE

Termodinamica studiază legile care guvernează transformările cantitative ale energiei de la o formă la alta în cursul schimbărilor fizice sau chimice ale unui sistem. Ea este un capitol al fizicii clasice — fenomenologice — macroscopice. Deci ea studiază variaţiile de energie care însoţesc reacţiile chimice, fără a face ipoteze asupra mecanismului molecular. Chiar dacă teoriile asupra structurii materiei sau teoria cinetică şi moleculară ar fi abandonate, rezultatele termodinamice ar rămîne totuşi valabile. Problemele chimiei fizice se pot trata pe cale cinetică (statistică) şi pe cale termodinamică, concluziile fiind identice. Termodinamicii se bazează pe cele patru principii. Principiul zero se referă la faptul că un sistem izolat format din mai multe corpuri în contact termic este în echilibru numai dacă temperatura tuturor corpurilor este egală. R. J. Mayer a formulat (1842) principiul echivalenţei dintre căldură şi lucru mecanic (principiul I). J. P. Joule (1843 — 1848), a efectuat o serie de experienţe esenţiale în acest sens. Principiul întîi s-a formulat şi astfel : este imposibil un perpetuum mobile de speţa întîi, adică o maşină care să furnizeze lucru mecanic fără a consuma energie. Sadi Carnot (1824) a enunţat prima dată principiul al II-lea. După M. Planck principiul al II-lea stabileşte imposibilitatea unui perpetuum mobile de speţa a doua, adică imposibilitatea existenţei unei maşini care să transforme în cursul unui proces ciclic reversibil, căldura în lucru mecanic prin utilizarea unei singure surse termice (principiul al II-lea). Fizica statistică arată că nu este exclus ca spontan energia unui sistem monotermic să se acumuleze pe o singură particulă. Principiul al treilea a fost formulat prima dată de W. Nernst (1905). M. Plank a indicat forma : entropia (v. p. 563) este nulă la zero absolut.

Clasificarea sistemelor şi proceselor. Un sistem cu o cantitate constantă de substanţă se numeşte *închis* dacă nu schimbă substanţa cu exteriorul. Sistemele închise pot schimba energie cu exteriorul. Dacă sistemul nu face schimb de substanţe, căldură şi lucru mecanic cu exteriorul el se numeşte *izolat.* Sistemele pot fi eterogene şi omogene.

Dacă proprietățile macroscopice ale unui sistem sînt aceleași în orice punct al lui, sistemul se numește *omogen*. Dacă sistemul constă din mai multe porțiuni omogene numite faze la suprafața cărora proprietățile variază brusc, sistemul se numește *eterogen*. Proprietățile sistemului, parametrii de stare, care depind de masă se numesc *extensive* și cele ce nu depind de masă *intensive*. Procesele suferite de sistem la volum constant se numesc *izocore*, cele suferite la temperatură constantă se numesc *izoterme* iar cele la presiune constantă, *izobare*. Un proces care se petrece fără schimb de căldură cu mediul ambiant se numește *adiabatic*. Procesele dintr-un sistem pot fi reversibile și ireversibile, diferențiale și finite etc.

Termodinamica chimică constă în aplicarea legilor termodinamicii la fenomenele chimice și fizico-chimice. Ea studiază condițiile în care reacțiile chimice ating starea de echilibru chimic, prevederea condițiilor (temperatură, presiune, concentrație) în care un proces să fie posibil și optim, calculul bilanțului termic. Termodinamica chimică ia în considerare numai etapa inițială și cea finală a sistemelor chimice. Ea prevede efectele termice ale proceselor. Nu se preocupă de drumul parcurs, de viteza de reacție, de compușii intermediari prin care se realizează reacția. Într-un sistem termodinamic există posibilitatea schimbului de căldură între substanțele sistemului și cel puțin o substanță poate difuza în altă substanță. Sistemul termodinamic interacționează cu mediul înconjurător numai transmițînd căldură și lucru mecanic.

Ecuația de stare. Starea unui sistem este perfect definită cînd se cunosc parametrii de stare, adică presiunea, volumul și temperatura. Experiența arată că între parametrii v, p și T în cazul gazelor există o legătură :

$$\mathrm{F}\,(v,\ p,\ T) = 0 \tag{1}$$

numită ecuația *de stare*. În cazul gazelor perfecte ecuația de stare devine :

$$pv = nRT \tag{2}$$

PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

Căldura, considerată multă vreme ca o substanță, a fost trecută în rîndul energiilor de J. R. M a y e r — 1842, care a exprimat prima dată echivalența ei cu lucrul mecanic.

Trecînd de la starea 1 la o stare 2 a unui sistem ciclic izolat pe căile A, B, C, ... și ținînd seama numai de cantitatea de căldură (kcal) Q_A, Q_B, Q_C ... și de lucrul mecanic W_A, W_B, W_C ... (în ergi sau kilogrammetrii) se constată :

$$J = \frac{W_B - W_A}{Q_A - Q_B} = \frac{W_C - W_B}{Q_B - Q_C} = \ldots = \mathrm{const.} \tag{3}$$

$$JQ_A + W_A = JQ_B + W_B = \ldots = K \tag{4}$$

sau
$$JQ = - W \tag{5}$$

Expresia (5) arată echivalenţa între o energie oarecare şi o cantitate de căldură, de aici numele de principiul echivalenţei (J. R. M a y e r — 1842). Coeficientul J de proporţionalitate se mai numeşte echivalent mecanic al caloriei. Valoarea sa depinde de unităţile alese pentru W şi Q.

Pentru a calcula echivalentul mecanic al caloriei J. R. M e y e r a raţionat astfel : dacă se închide un gram de aer la 0°C într-un corp de pompă şi se încălzeşte sub volum constant cu 1°C, el cere cantitatea de căldură c_v, căldura specifică la volum constant. Încălzindu-l sub presiune constantă p_0 şi lăsîndu-l să se dilate el cere cantitatea de căldură c_p, căldura specifică la presiune constantă şi execută lucrul mecanic $\delta W = p_0\, dV$. Cantitatea de căldură ce corespunde acestui lucru mecanic este $\delta Q = c_p - c_v$, de unde :

$$J = \frac{\delta W}{\delta Q} = \frac{p_0\, dV}{c_p - c_v} = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{c_p - c_v} = \frac{287}{69}\, 10^7 = 4{,}16 \cdot 10^7 \text{ erg}$$

unde s-a folosit legea Boyle-Mariotte pentru a obţine $p_0\, dV = R\, dT$ şi fiindcă $dT = 1$ se obţine $p_0\, dv = R$ şi $c_p = 0{,}240$ cal/grd, $c_v = 0{,}171$ cal/grd, iar $R = 2{,}87 \cdot 10^6$ (tabelul 118). Cu alte cuvinte o calorie este egală cu $4{,}16 \cdot 10^7$ erg (valoarea exactă 4,1868 J/cal). Cantitatea de căldură şi lucrul mecanic primesc semnul plus cînd sistemul le primeşte şi semnul minus cînd sistemul le cedează.

Semnul δ indică faptul că W şi Q nu sînt diferenţiale totale exacte. De asemenea acest semn mai indică o cantitate infinitezimală elementară de căldură sau lucru mecanic.

Capacitatea calorică. Cantitatea de căldură necesară spre a ridica temperatura unui gram dintr-o substanţă cu un grad se numeşte ***căldură specifică*** şi se notează cu c. Produsul dintre căldură specifică şi masa unei substanţe se numeşte ***capacitate calorică***. Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol de substanţă (produsul dintre căldura specifică şi masa moleculară) se numeşte ***căldură molară*** şi se notează cu C.

Căldura specifică şi cea molară a unei substanţe este diferită după cum se măsoară la presiune constantă sau la volum constant.

În general, energia unui sistem se compune din trei componente : a) energia cinetică sau de mişcare a sistemului în ansamblu ; b) energia potenţială funcţie de poziţia sistemului într-un cîmp exterior (starea termodinamică a sistemului nu variază la deplasare în acest cîmp) şi c) energia internă.

Energia internă. Termodinamica chimică studiază numai sisteme izolate adică în afara cîmpului exterior. Energia sistemului în acest caz este egală cu energia internă care este suma energiei cinetice a mişcării moleculelor (de translaţie şi de rotaţie, energia de atracţie şi de respingere a particulelor care formează sistemul, energia chimică, electronică, nucleară, de radiaţie şi de gravitaţie).

Tabelul 118. **Unități de energie**

Unitatea	erg	newton. metru = joule J	kilogram. metru kgm	kilowatt. oră kWh
1 erg =	1	$1,000 \cdot 10^{-7}$	$1,0197 \cdot 10^{-8}$	$2,7775 \cdot 10^{-14}$
1 joule =	$1,000 \cdot 10^{7}$	1	0,10197	$2,7775 \cdot 10^{-7}$
1 kgm =	$9,80665 \cdot 10^{7}$	9,8066	1	$2,7241 \cdot 10^{-6}$
1 kWh =	$3,6000 \cdot 10^{13}$	$3,6000 \cdot 10^{6}$	$3,6709 \cdot 10^{5}$	1
1 atm =	$1,0133 \cdot 10^{9}$	$1,0133 \cdot 10^{2}$	10,332	$2,8146 \cdot 10^{-5}$
1 cm^3. atm =	$1,0133 \cdot 10^{6}$	0,10133	$1,0332 \cdot 10^{-2}$	$2,8146 \cdot 10^{-8}$
1 cal =	$4,1868 \cdot 10^{7}$	4,1868	0,42593	$1,1630 \cdot 10^{-6}$
1 eV	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	$1,6021 \cdot 10^{-19}$	$1,6336 \cdot 10^{-20}$	$4,4495 \cdot 10^{-26}$
1N eV	$9,645 \cdot 10^{11}$	$9,645 \cdot 10^{4}$	$9,842 \cdot 10^{3}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$
R. mol. grd	$8,314 \cdot 10^{7}$	8,314	0,8497	$2,309 \cdot 10^{-6}$

Spre desebire de energia internă lucrul mecanic și căldura nu sînt funcții de stare. Cu alte cuvinte cunoscînd parametrii de stare nu se pot deduce cantitățile de căldură sau de lucru mecanic pe care le-a absorbit în trecut sau le va putea degaja sistemul în viitor. Nu există teoreme de conservare a căldurii și lucrului mecanic.

Constanta K din relația (4) nu depinde decît de starea inițială și finală nu de calea aleasă. Aceasta înseamnă că suma celor două mărimi trebuie să dea variația unui parametru de stare.

Se poate admite că există o funcție de stare U, numită *energie internă*, care ia valori diferite în starea inițială și finală și a căror diferență este tocmai K:

$$K = U_2 - U_1 = JQ + W \qquad (6)$$

Principiul întîi stabilește că variația energiei interne este egală cu suma schimbărilor de energie ce au loc prin efecte mecanice, termice, electrice și magnetice.

Luînd ca unitate de măsură caloria pentru cantitatea de căldură și lucrul mecanic relația (5) se poate scrie :

$$Q = -W \qquad (7)$$

Aceasta este expresia primului principiu al termodinamicii, descoperit de J. R. Meyer (1842), confirmat experimental de J. P. Joule (1843) și exprimat în formă generală de H. von Helmholtz (1847).

Pentru o transformare reversibilă în ciclu închis, principiul echivalenței arată egalitatea între lucrul mecanic efectuat de sistem și cantitatea de căldură primită. Variația energiei interne este zero pentru aceste procese. Cînd transformarea nu se face în ciclu închis, ca de exemplu în cazul transformărilor chimice, are loc o variație a energiei interne și în acest caz se scrie :

$$\Delta U = Q + W \qquad (8)$$

şi transformarea lor

litru. atmosferă (fizică) 1 atm	Centimetru-cub atmosferă (fizică) cm^3 atm.	Calorie cal	Electron-volt eV	mol. electron – volt N, eV
$9{,}8689 \cdot 10^{-10}$	$9{,}8689 \cdot 10^{-7}$	$2{,}3884 \cdot 10^{-8}$	$6{,}2422 \cdot 10^{11}$	$1{,}036 \cdot 10^{-12}$
$9{,}8689{,}10^{-3}$	9,8689	0,23884	$6{,}2422 \cdot 10^{18}$	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
$9{,}6781.10^{-2}$	96,781	2,34228	$6{,}1215 \cdot 10^{19}$	$1{,}016 \cdot 10^{-4}$
$3{,}5529 \cdot 10^{4}$	$3{,}5529 \cdot 10^{7}$	$8{,}5984 \cdot 10^{5}$	$2{,}2472 \cdot 10^{25}$	37,32
1	10^{3}	24,201	$6{,}3250 \cdot 10^{20}$	$1{,}0503 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	1	$24{,}201 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3250 \cdot 10^{17}$	$0{,}0503 \cdot 10^{-6}$
$4.1321 \cdot 10^{-2}$	41,321	1	$2{,}6135 \cdot 10^{19}$	$4{,}340 \cdot 10^{-5}$
$1{,}5810 \cdot 10^{-21}$	$1{,}5810 \cdot 10^{-18}$	$3{,}8263 \cdot 10^{-20}$	1	$1{,}6607 \cdot 10^{-24}$
$9{,}520 \cdot 10^{2}$	$9{,}520 \cdot 10^{8}$	$2{,}304 \cdot 10^{4}$	$6{,}023 \cdot 10^{23}$	1
$8{,}205 \cdot 10^{-2}$	82,05	1,987	$5.190 \cdot 10^{19}$	$8{,}618 \cdot 10^{-5}$

ceea ce înseamnă că energia internă este egală cu suma lucrului mecanic exterior primit şi cantitatea de căldură pe care a absorbit-o (semnul Δ indică un proces finit).

Pentru o transformare infinit mică expresia analitică a principiului conservării energiei se scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W \tag{9}$$

$\mathrm{d}U$ este diferenţială totală exactă a energiei interne U deoarece U este o funcţie de stare ; variaţia sa $\mathrm{d}U$ nu depinde de drumul ales pentru a trece de la starea 1 la starea 2, ci numai de valorile pe care U le are în starea 1 şi starea 2. Mărimile δQ şi δW sînt cantităţi infinitezimale (mici) de căldură şi lucru mecanic, nu sînt diferenţiale totale exacte ale unor funcţiuni Q şi W fiindcă nu există astfel de funcţiuni de stare. Mărimile respective depind de drumul ales.

Spre deosebire de energia internă, lucrul mecanic şi căldura nu sînt funcţii de stare. Cu alte cuvinte, cunoscînd parametrii de stare nu se pot deduce cantităţile de căldură sau de lucru mecanic pe care le-a absorbit în trecut sau le va putea degaja sistemul în viitor. Nu există teoreme de conservare a căldurii şi a lucrului mecanic.

Un sistem izolat nu poate primi căldură şi lucru mecanic din exterior, nici nu poate ceda, deci $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$, $\mathrm{d}U = 0$ sau $U = \text{const.}$ Funcţiile de stare scrise cu litere mari se referă la un mol de substanţă.

Aplicaţiile principiului întîi al termodinamicii. *Legea lui J. R. Meyer*. Energia internă depinde de presiunea p, volumul V şi temperatura T. Între aceşti parametri de stare, există pentru gazele ideale, o relaţie, ecuaţia de stare, cu care se poate elimina o variabilă. Prin urmare energia internă, se poate exprima prin una din formulele : $U = U(p, V)$; $U = U(V, T)$ şi $U = U(p, T)$. Aceasta înseamnă că se poate scrie o expresie dacă se alege pe $U = U(V, T)$, de forma :

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial V)_T\, \mathrm{d}V + (\partial U/\partial T)_V\, \mathrm{d}T \tag{10}$$

unde indicii parantezei arată care variabilă este constantă. Aceleaşi mărimi din paranteze sînt diferite pentru diferiţi indici.

Se presupune că un mol de substanţă omogenă fizic primeşte cantitatea de căldură δQ. Ţinînd seama că un corp omogen poate executa numai un lucru de volum, adică $\delta W = -p\mathrm{d}V$, se poate scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{11}$$

şi din relaţia (10) se obţine :

$$\delta Q = [\,(\partial U/\partial V)_T + p\,]\,\mathrm{d}V + (\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T \tag{12}$$

Din relaţia (11), dacă V este constant şi $\mathrm{d}V = 0$, urmează împărţind la $\mathrm{d}T$ şi scriind derivate parţiale, că se poate scrie :

$$(\partial U/\partial T)_V = (\delta Q/\mathrm{d}T)_V \tag{13}$$

unde $(\delta Q/\mathrm{d}T)_V$ este cantitatea de căldură necesară ca un mol să-şi ridice temperatura cu un grad la volum constant, adică C_v sau :

$$(\partial U/\partial T)_V = C_v \tag{14}$$

Pe de altă parte conform relaţiei (7) :

$$\delta Q = -p\mathrm{d}V = -d\,(pV) + V\mathrm{d}p$$

şi cînd p este constant :

$$\delta Q = -\mathrm{d}\,(pV)$$

pe care înlocuind-o în expresia primului principiu rezultă :

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W = \mathrm{d}U + \mathrm{d}\,(pV) = \mathrm{d}\,(U + pV) = \mathrm{d}H \tag{15}$$

unde s-a notat $H = U + pV$. Funcţia H se numeşte *entalpie* (limba greacă = cald) şi depinde ca şi U de cîte două variabile independente. Rolul pe care funcţia U îl are la procesele izocore (V = const) este preluat de entalpia H, în procesele izobare (p = const.).

Împărţind relaţia (15) cu variaţia infinitezimală de temperatură, $\mathrm{d}T$ se obţine :

$$C_p = (\delta Q/\mathrm{d}T)_p = (\partial H/\partial T)_p \tag{16}$$

unde C_p este căldura molară la presiunea constantă. Împărţind relaţia (12) prin $\mathrm{d}T$ şi ţinînd seama de relaţia (14) se obţine :

$$C_p - C_v = [(\partial U/\partial V)_T + p]\,(\partial V/\partial T)_p \tag{17}$$

şi pentru gaze perfecte $V = \dfrac{RT}{p}$ sau $(\partial V/\partial T)_p = \dfrac{R}{p}$ deci :

$$C_p - C_v = [(\partial U/\partial V)_T + p]\,R/p \tag{18}$$

Experiențele lui Gay-Lussac arată că $(\partial U/\partial V)_T = 0$ pentru gaze perfecte. Deci :

$$C_p - C_v = R \tag{19}$$

Relația (19) a fost stabilită de J. R. M e y e r. Legea lui J. R. M e y e r se verifică pentru diferite gaze (tabelul 119).

Tabelul 119. **Călduri specifice pentru unele gaze**

Gazul	C_p cal.mol^{-1}.grd^{-1}	C_v cal.mol^{-1} grd^{-1}	$C_p - C_v$
H_2	6,82	4,70	2,1
N_2	6,83	4,90	1,93
O_2	6,96	4,90	2,06
CO_2	8,92	6,80	2,12
Cl_2	8,6	5,85	2,75
CO	6,94	4,90	2,04

Dilatarea și comprimarea izotermă a unui gaz perfect. Asupra unui sistem închis se poate acționa prin destindere, comprimare, încălzire și răcire. Se introduce un gaz la o temperatură constantă într-un corp de pompă cu piston mobil. Volumul gazului este V și presiunea p. Dacă presiunea exterioară p_1 este mai mică decît presiunea gazului din pompă p, cu o cantitate infinit mică dp, adică gazul se destinde, se obține $p_1 = p - \mathrm{d}p$. Lucrul mecanic elementar δW executat de sistem, în acest caz de gaz, asupra mediului, este dat de produsul între presiunea exterioară și variația de volum infinit mică dV, deci :

$$\delta W = p_1 \ \mathrm{d}V \tag{20}$$

sau :

$$\delta W = (p - \mathrm{d}p)\,\mathrm{d}V = p\mathrm{d}V - \mathrm{d}p\,\mathrm{d}V \tag{21}$$

Neglijînd produsul a doi infiniți mici rezultă lucrul mecanic $\delta W = -p\mathrm{d}V$ executat (—) de gaz asupra mediului. Cînd presiunea mediului este cu un infinit mic mai mare decît presiunea gazului se obține : $p_1 = p + \mathrm{d}p$ și cu aceasta $\delta W = +\, p\,\mathrm{d}V$. Cînd gazul trece de la volumul V_1 la V_2, abstracție făcînd de semn, lucrul mecanic se calculează integrînd expresia (21) între limitele V_1 și V_2 :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = RT\int_{V_1}^{V_2}\mathrm{d}\,(\ln V) = RT\ln V_2 - RT\ln V_1 =$$

$$= RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{22}$$

Ținînd seama de legea B o y l e - M a r i o t t e $p_1V_1 = p_2V_2$ și formula lui R. C l a u s i u s $p_1 = \frac{1}{3}mn_1u_1^2$ și $p_2 = \frac{1}{3}mn_2u_2^2$ și avînd

în vedere că n_1m şi n_2m sînt concentraţiile pe cm^3 urmează că expresia (22) ia forma :

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{23}$$

sau pentru n mol, cele trei expresii se înmulţesc cu n.

Procesul de la V_1 la V_2 a fost condus izoterm, nereversibil. El mai poate fi condus izobar, adiabatic etc.

Comprimarea şi dilatarea adiabatică. O transformare adiabatică se face fără schimb de căldură. Aceasta înseamnă că este îndeplinită condiţia $\delta Q = 0$ şi deci principiul I devine :

$$dU - \delta W = 0 \tag{24}$$

Dacă se ţine seama de expresia variaţiei de energie internă şi a lu--crului mecanic extern din relaţia (21) pentru un gaz perfect, se obţine :

$$p dV + C_v dT = 0 \tag{25}$$

Ţinînd seama că $p = \frac{RT}{V}$ pentru un gaz perfect, relaţia (25) devine :

$$C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \tag{26}$$

Împărţind cu T pentru a separa variabilele, se obţine :

$$\frac{C_v\, dT}{T} + \frac{R\, dV}{V} = 0 \text{ sau } \frac{C_v\, dT}{T} + \frac{(C_p - C_v)\, dV}{V} = 0 \tag{27}$$

Se împarte expresia (27) cu C_v şi se integrează :

$$\int \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) \int \frac{dV}{V} = \ln T + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) \ln V = \ln \text{const}, \tag{28}$$

sau

$$\ln TV^{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)} = \ln \text{const}. \tag{29}$$

Dacă logaritmul este constant expresia de sub logaritm este constantă şi se poate scrie :

$$TV^{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)} = \text{const, sau } TV^{(\gamma - 1)} = \text{const} \tag{30}$$

unde $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Ţinînd seama că $T = \frac{pV}{R}$, se obţine :

$$\frac{pV}{R} V^{(\gamma-1)} = \text{const}, \ pV^{\gamma} = R \text{ const sau}$$

$$pV^{\gamma} = K \tag{31}$$

Aceasta este expresia lui S. D. P o i s s o n sau ecuația adiabatei.

TERMOCHIMIA

Termochimia este un capitol al termodinamicii care se ocupă cu schimburile de căldură ce însoțesc reacțiile chimice. În primul stadiu al dezvoltării ei, J. T h o m s e n și M. B e r t h e l o t s-au ocupat cu măsurarea cantităților de căldură absorbite sau degajate în procesul de desfășurare a reacțiilor chimice. G. R. K i r c h o f f, J. H. V a n't H o f f și alții au stabilit relațiile dintre cantitățile de căldură, constantele de echilibru ale reacțiilor chimice și temperatură. W. N e r n s t a stabilit relațiile între afinitate și datele termochimice pe baza lucrărilor lui J. W. G i b b s.

Căldura de reacție. Substanțele au conținuturi diferite în energie și suma energiilor reactanților diferă de a produșilor de reacție. Reacțiile în care are loc degajare de căldură se numesc *exoterme*, iar cele în care are loc absorbție de căldură se numesc *endoterme*. Solidificarea și condensarea sînt procese exoterme, topirea și vaporizarea sînt procese endoterme. Pentru a caracteriza din punct de vedere termic reacțiile chimice, ele se scriu adăugînd căldura de reacție. De exemplu :

$$O_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2O_{(l)} \ \Delta H = -2.68{,}39 \text{ kcal} \tag{32}$$

Cantitatea de căldură absorbită sau degajată într-o reacție se numește *căldură de reacție* ; ea se măsoară în calorii.

Reacțiile chimice se pot petrece la presiunea constantă sau la volum constant. Cantitatea de căldură schimbată cu mediul de reacțiile chimice care se petrec la presiunea atmosferică (p = const) cu variație de volum se numește căldură de reacție la presiune constantă (condiții izobare și izoterme) și se notează cu ΔH unde Δ reprezintă o variație finită. Literele mari se referă, de obicei, la cantități molare. Căldura de reacție la volum constant (condiții izocore și izoterme) se notează cu ΔU. Pentru ΔU și ΔH este valabilă convenția din termodinamică : ele sînt pozitive cînd sistemul a absorbit căldură (adică pentru reacțiile endoterme) și sînt negative cînd sistemul a degajat căldură (adică pentru reacțiile exoterme). De asemenea se indică faptul dacă substanțele respective se găsesc în stare gazoasă (g), solidă (s) sau lichidă (l). De exemplu :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \tag{33}$$

$$H_{2(g)} + I_{2(s)} = 2HI_{(g)} \qquad \Delta H = 11{,}95 \text{ kcal/mol} \tag{34}$$

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} = ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \qquad \Delta H = -55{,}2 \text{ kcal/mol} \tag{35}$$

Substanțele care se găsesc în soluție apoasă diluată sînt indicate cu simbolul (aq).

Mărimea ΔH se mai numește entalpie de reacție și ΔU energie de reacție. Mai frecvent se folosește entalpia de reacție.

Căldura de reacție la volum și la presiune constante. Cantitatea de căldură degajată din reacție ΔH la o presiune constantă cu o mărire de volum, este mai mare decît cantitatea de căldură care ar trebui să se dezvolte dacă nu s-ar fi mărit volumul (ΔU). În conformitate cu primul principiu :

$$\Delta U = Q + W$$

$$\text{sau} \quad \Delta U = \Delta H - p\Delta V \tag{36}$$

În acest caz, $W = -pV$ cînd sistemul execută un lucru mecanic extern. Creșterea de volum ΔV la presiunea constantă p pentru solide și lichide este atît de mică încît produsul $p\Delta V$ este neglijabil și ΔU nu diferă practic de ΔH.

Dacă se admite că V este volumul unui mol de gaz și Δn este variația numărului de moli de gaz adică diferența dintre numărul de moli ai substanțelor care au ieșit din reacție față de cei care au intrat în reacție, lucrul mecanic extern se poate evalua cu formula :

$$W = pV\,\Delta n \tag{37}$$

unde V este volumul unui mol de gaz. Înlocuind în relația (37) produsul pv cu RT, presupunînd un gaz ideal, se obține :

$$\Delta U = \Delta H - RT\,\Delta n \tag{38}$$

Se observă că în cazul în care $\Delta n > 0$ atunci $\Delta H > \Delta U$. Cînd reacția are loc fără variația numărului de moli, $\Delta H = \Delta U$, adică cele două călduri de reacție sînt egale. Cînd $\Delta n < 0$, se obține : $\Delta H < \Delta U$. Diferența dintre ΔH și ΔU este de ordinul kilocaloriei.

A r d e r e a g r a f i t u l u i. Procesul chimic se poate reprezenta prin reacția (33). Se observă în acest caz că $\Delta n = 0$, întrucît neglijînd volumul carbonului solid în raport cu al gazelor, ambii membri au același număr de moli. În consecință se obține $\Delta U = \Delta H = -94{,}05$ kcal/mol.

C o m b i n a r e a h i d r o g e n u l u i cu o x i g e n u l. Hidrogenul se combină cu oxigenul la 18°C, conform reacției :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -68{,}39 \text{ kcal/mol} \tag{39}$$

Deoarece volumul gazului se reduce aproape la zero, se poate scrie $\Delta n = -1{,}5$, deoarece dispare un volum corespunzător la 1,5 mol deci :

$$\Delta U = \Delta H + 1{,}5\ RT = -68{,}39 + 1{,}5 \cdot 1{,}986 \cdot 291 = -67{,}52 \text{ kcal/mol.}$$

Considerînd că apa rezultă în stare de vapori, se scrie reacția :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} \quad \Delta H = -56{,}96 \text{ kcal/mol.} \tag{40}$$

În adevăr, căldura molară de vaporizare a apei la 18°C este egală cu $\Delta H_v = -10{,}56$ kcal/mol. Aceasta trebuie scăzută din cantitatea de căldură sub presiune constantă găsită pentru cazul cînd rezultă apă lichidă şi care este $-67{,}52$ kcal/mol. Prin scădere se obţine cantitatea de căldură sub presiune constantă care rezultă cînd apa este în stare de vapori: $\Delta H = -67{,}52 - (-10{,}56) = -56{,}96$ kcal/mol. Se poate calcula energia de reacţie ΔU pentru cazul cînd rezultă apă în stare de vapori.
Deci: $\Delta U = -56{,}96 + 0{,}5 \cdot 1{,}986 \cdot 291 = -56{,}67$ kcal/mol.

Determinarea căldurii de reacţie. Căldură de reacţie se determină efectuînd reacţia într-un calorimetru. Calorimetrele sînt izoterme şi adiabatice. Calorimetria se ocupă cu măsurarea cantităţilor de căldură: călduri specifice, călduri latente, călduri de reacţie. Dacă un corp de masă m_1 şi căldură specifică c_1 încălzit la temperatura t_1 se introduce în calorimetrul care conţine o cantitate de apă de masă m_0 la temperatura iniţială t_0 $(t_1 > t_0)$ şi dacă temperatura care se stabileşte după introducerea corpului în calorimetru este t, atunci se poate scrie relaţia (41) care indică egalitatea între căldura cedată de corp, şi cea primită de calorimetru:

$$(m_0 + A)(t - t_0) = m_1 c_1 (t_1 - t) \tag{41}$$

unde

$$A = (m_2 c_2 + m_3 c_3 + m_4 c_4)(t - t_0)$$

m_2, c_2, sînt masa şi căldura specifică a vasului calorimetric, m_3 şi c_3, masa şi căldura specifică a agitatorului iar m_4 şi c_4 masa şi căldura specifică a termometrului care au trecut de la temperatura t_0 la t. A se mai numeşte echivalentul în apă al calorimetrului. Calorimetrul constă dintr-un vas izolat termic, de capacitate convenabilă, prevăzut cu un capac prin care pot pătrunde un agitator şi un termometru (fig. 254). Aparatul lui J. Thomsen constă dintr-un vas de platină cu pereţi dubli, între care s-a făcut vid. Aparatul se introduce în alt vas (termostat) a cărui temperatură nu variază cu mai mult de 0,1—0,2°C (calorimetru izoterm). Agitatorul este o sîrmă de cupru cu un inel la capătul de jos care pătrunde prin capacul calorimetrului. Termometrul trebuie să poată indica (0,01°C.

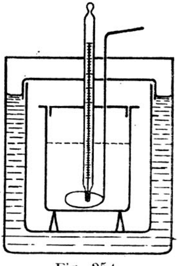


Fig. 254

Un alt tip de calorimetru este calorimetrul adiabatic (T. W. Richards—1905). Acesta este indicat în reacţiile a căror viteză este lentă. Cînd este vorba de a măsura schimburi mici de căldură (căldură de dilataţie), se folosesc calorimetre diferenţiale (E. Lange—1930).

Căldura de reacţie a descompunerii apei oxigenate la presiune constantă. Apa oxigenată se poate descompune termic conform ecuaţiei:

$$2\,H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2 \quad \Delta H = -\,? \tag{42}$$

Descompunerea lentă la temperatură joasă poate fi accelerată prin utilizarea unui catalizator. Se folosesc în mod obişnuit platina fin divizată sau dioxidul de mangan. Se amestecă perfect, de exemplu, 50 cm³ apă oxigenată 3% cu 450 cm³ apă. Se introduc în calorimetru 400 cm³ din acest amestec. Restul se analizează spre a determina conţinutul în H_2O_2. Se admite că soluţia din calorimetru conţine 1,200 g H_2O_2, adică $\frac{1,20}{34} = 0,03529$ mol apă oxigenată. Se citeşte temperatura din calorimetru din minut în minut cu o precizie de circa 0,01°C şi se află t_1 prin extrapolare. Se aruncă brusc 2 g MnO_2. Se citeşte din nou temperatura t_2 ca mai sus. Cantitatea de căldură Q degajată este :

$$Q = 400\, \rho\, c\, (t_2 - t_1) + A\, (t_2 - t_1) \tag{43}$$

În expresia (43) ρ este densitatea soluţiei, c căldura ei specifică şi A echivalentul în apă al calorimetrului. Luînd $\rho = 1$ şi $c = 1$ şi admiţînd valorile următoare : $t_1 = 20,15°C$, $t_2 = 22,12°C$ şi $A = 13,2$, se calculează $Q = -0,814$ kcal. Căldura de reacţie molară sub presiune constantă se obţine din relaţia :

$$\Delta H = \frac{Q}{\text{număr de moli}} = -\frac{0,814}{0,03529} = -23,3 \text{ kcal/mol} \tag{44}$$

Căldura de formare. Se numeşte *căldură de formare* standard (entalpie standard) sau conţinutul caloric ΔH_f° cantitatea de căldură ce intervine cînd se formează un mol de substanţă din elemente la 25°C şi presiunea de o atmosferă. Se admite că elementele se găsesc în stări standard, adică în formele stabile la temperatura obişnuită (25°C) şi presiunea de o atmosferă. Astfel, căldura de formare standard a dioxidului de carbon este 94,03 kcal/mol.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H^\circ = -94,03 \text{ kcal/mol} \tag{45}$$

Carbonul solid se găseşte ca grafit, fiindcă aceasta este forma stabilă la temperatura obişnuită. Căldura de formare standard (entalpia standard) a apei este :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ = -68,39 \text{ kcal/mol} \tag{46}$$

Se admite arbitrar că toate elementele în stare standard au un conţinut caloric zero la toate temperaturile.

Căldura de reacţie este egală cu diferenţa dintre suma căldurilor de formare standard ale compuşilor care ies din reacţie şi suma căldurilor de formare standard ale compuşilor care intră în reacţie. Se calculează căldura reacţiei de ardere a metanului :

$$\underset{(-17,9)}{CH_{4(g)}} + 2O_{2(g)} = \underset{(-94,03)}{CO_{2(g)}} + \underset{(-2\cdot 68,39)}{2\, H_2O_{(l)}} \tag{47}$$

pentru care s-au scris şi căldurile de formare standard. Variaţia cantităţii de căldură pentru această reacţie este :

$$\Delta H^\circ = \sum H_f^\circ \text{(finale)} - \sum H_f^\circ \text{(iniţiale)} = [-94{,}03 - 2.68{,}39] - [-17{,}9 + 0] = -212{,}91 \text{ kcal.}$$

Căldura de formare a unui compus, se mai poate calcula din valorile tuturor căldurilor de formare ale celorlalţi compuşi şi căldura de reacţie la care ia parte compusul căruia trebuie să i se determine căldura de formare standard, respectiv entalpia (tabelul 120). Căldurile de reacţie şi cele de formare variază cu temperatura, motiv pentru care uneori se specifică aceasta printr-un indice.

Tabelul 120. **Entalpia unor compuşi**

Compusul	ΔH°, kcal/mol
HBr	− 8,4
HI	6,0
$SO_{(2g)}$	− 70,2
$H_2S_{(g)}$	− 5,2
$NO_{(g)}$	21,5
$N_2O_{(g)}$	17,0
$CO_{(g)}$	− 26,4
$NH_{3(g)}$	− 11,0
$CO_{2(g)}$	− 94,03
$H_2O_{(l)}$	− 67,5
$CaCO_{3(s)}$	−288,45
$H_2SO_{4(l)}$	−191,4

Căldurile de formare atomice. K. F a j a n s (1920) a cercetat valoarea căldurii de formare sau de rupere a legăturii care uneşte atomii în molecule numite de el călduri de formare atomice. Folosind un tabel cu călduri de formare ale unor legături se poate calcula căldura de formare a oricărui compus. A. F. K a p u s t i n s k i a aplicat metoda aditivităţii căldurilor de formare a legăturilor luînd în considerare accidentele de structură (incremente de legături duble, triple etc.). Rezultatele calculului prin metoda aditivităţii prezintă abateri de la cele experimentale. Calculul căldurii de formare a legăturilor reiese din exemplul următor :

Carbonul diamantic, reacţionează cu hidrogenul formînd metan. Căldura de formare a metanului este de 18 kcal/mol :

$$C_{diam} + 2H_{2(g)} = CH_{4(g)} \quad \Delta H = -18 \text{ kcal/mol} \tag{48}$$

Pentru sublimarea unui atom de diamant este nevoie de o cantitate de 124, 2 kcal (H. K o h n—1924, F. K o r e f—1925) :

$$C_{(g)} = C_{diam} \quad \Delta H = -124{,}2 \text{ kcal/atom-g} \tag{49}$$

Energia de disociere a moleculei de hidrogen este 103,4 kcal/mol deci:

$$4\ H_{(g)} = 2\ H_{2(g)} \qquad \Delta H = -206{,}8\ \text{kcal} \tag{50}$$

Adunînd relaţiile (48), (49) şi (50) se obţine:

$$C_{(g)} + 4\ H_{(g)} = CH_{4(g)} \qquad \Delta H = -349\ \text{kcal/mol} \tag{51}$$

Împărţind această valoare la cele patru legături, se obţine:

$\frac{349}{4} = 87{,}25$ kcal pentru căldura de legătură sau energia de legătură C—H.

Căldura de combustie. Cantitatea de căldură care însoţeşte arderea unui mol dintr-un compus se numeşte *căldură molară de combustie* sau *căldură de ardere*. Căldura de combustie permite calculul căldurii de formare a unor substanţe organice cînd nu sînt posibile măsurători directe calorimetrice. Căldura de formare a unui compus rezultat într-o reacţie este egală cu diferenţa între căldurile de combustie ale compuşilor reactanţi şi căldurile de combustie ale compuşilor rezultaţi:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{ard.prod.init.} - \sum \Delta H_{ard.prod.fin.}$$

În vederea calculului căldurii de formare a acetilenei se scriu reacţiile de ardere ale negrului de acetilenă, a hidrogenului gazos şi a acetilenei gazoase cu căldurile de ardere respective:

$$2C_{n.ac} + 2O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{ard} = -188{,}11\ \text{kcal} \tag{52}$$

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^{\circ}_{ard} = -68{,}31\ \text{kcal/mol} \tag{53}$$

$$C_2H_{2(g)} + 5/2O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta H^{\circ}_{ard} = -310{,}61\ \text{kcal} \tag{54}$$

Adunînd relaţiile (52) şi (53) şi scăzînd (54) se obţine căldura de formare a acetilenei gazoase:

$$2C_{n.ac} + H_{2(g)} = C_2H_{2(g)} \Delta H^{\circ}_{298} = +54{,}19\ \text{kcal/mol} \tag{55}$$

Prin descompunerea explozivă a acetilenei gazoase provocată cu o scînteie electrică W. G. Mixter (1906) a determinat valoarea $\Delta H = -53{,}9$ kcal/mol.

Determinarea căldurii de combustie. Montajul din fig. 255 permite să se determine căldura de ardere la volum constant. Reacţia se execută în bomba calorimetrică a lui M. Berthelot (1881) introdusă într-un calorimetru. Substanţa de studiat este aprinsă electric şi arsă în exces de oxigen. Tubul de ardere (bomba) constă dintr-un recipient cilindric *1* din metal rezistent la acizi prevăzut cu un capac *2* ce se poate detaşa prin deşurubare. Tijele *3* care susţin creuzetul sînt conductori electrici. Oxigenul este reglat cu şurubul *4*. Rezistenţa *5* este astfel calculată încît se arde, producînd o scînteie electrică la trecerea curentului.

Aceasta aprinde substanța de studiat. Căldura degajată prin combustie este absorbită de apa din calorimetrul 6 care este agitată cu agitatorul 7. Temperatura se citește la un termometru E. Beckmann 8.

Căldura de dizolvare. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită la dizolvarea unei substanțe într-un dizolvant se numește *căldură de dizolvare*. Căldura de dizolvare depinde de interacțiunea moleculelor sau ionilor cu dizolvantul. Cînd se amestecă doi compuși asemănători, între moleculele cărora nu au loc interacțiuni chimice și ale căror proprietăți în stare liberă nu diferă mult, efectele termice sînt neînsemnate (de exemplu benzen și toluen). Acțiunile intermoleculare sînt provocate de diferențe în caracterul chimic al componenților (acid sau bazic), de formarea unor legături de hidrogen, de acțiunile dipol-dipol, de procesele de solvatare, de formarea unor combinații complexe mai mult sau mai puțin stabile, de energia rețelei respective în cazul dizolvării unei substanțe solide. Căldura de dizolvare este pozitivă cînd energia de dizolvare a moleculelor sau ionilor din rețea 'este mai mare decît cea eliberată la interacțiunea moleculelor sau ionilor cu moleculele dizolvantului și invers. Căldura de dizolvare depinde de cantitatea de dizolvant. Pentru acest motiv se definesc călduri de dizolvare integrale și diferențiale. *Căldura de dizolvare integrală* se definește ca efectul termic produs la dizolvarea unei cantități date dintr-un component la o cantitate dată dintr-un dizolvant, cea *diferențială* reprezintă efectul termic de dizolvare a unei cantități de component la o cantitate de soluție atît de mare încît compoziția ei să poată fi considerată constantă. Aceasta atinge un maxim la o diluție foarte mare de circa 200 — 1000 mol dizolvant la un mol de dizolvat. Căldura de dizolvare depinde de procesul de dizolvare. Energia internă U și entalpia H nu sînt aditive decît în sisteme fără interacțiuni între componenți. În general ele depind de compoziție.

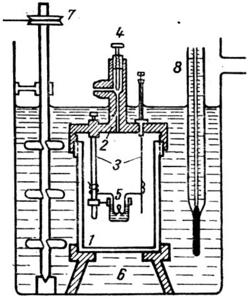


Fig. 255

Tabelul 121. **Variația căldurii de dizolvare a acidului sulfuric cu numărul de moli la 18° C și 1 atm**

n mol	ΔH_d kcal	n mol	ΔH_d kcal
1	− 6,7	99	−17,6
2	−10,0	199	−17,8
4	−12,8	399	−18,1
9	−15,6	1599	−19,5

Căldura de formare a H_2SO_4 concentrat pur este $\Delta H = -196{,}3$ kcal/mol. Căldura de formare a H_2SO_4 în soluție apoasă, la diluție infinită este (tabelul 121):

$$-(196{,}3 + 19{,}5) = -215{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de amestecare. Cînd ambii componenţi ai soluţiei sînt nişte lichide pure, toate efectele termice se numesc în mod obişnuit *căldură de amestecare.* Se disting în acest caz călduri de amestecare integrale, diferenţiale, totale, parţiale. Studiul căldurii de amestecare dă o imagine a interacţiunilor care se petrec între moleculele respective.

Căldura de neutralizare. Se numeşte *căldură de neutralizare* cantitatea de căldură care se dezvoltă la neutralizarea unui mol de acid cu un mol de bază. Căldura de neutralizare în soluţie apoasă şi la diluţie infinită are aceeaşi valoare independent de natura acidului sau bazei în cazul neutralizării acizilor tari cu baze tari şi este egală cu −13,7 kcal/mol, la 18°C şi o atmosferă. Aceasta indică faptul că la neutralizarea acizilor tari cu baze tari în soluţie apoasă se produce aceeaşi reacţie, adică formarea unei molecule de apă :

$$OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol} \qquad (56)$$

sau

$$(OH^-)_{aq} + (H_3O^+)_{aq}\ 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol} \qquad (57)$$

La acizii şi bazele slabe după neutralizarea primilor ioni H^+ şi OH^- din soluţie, echilibrul existent se deplasează spre o disociere mai înaintată. Disocierea este un proces endoterm, deci căldura de neutralizare este mai mică. Are loc şi hidratarea ionilor sării care iau naştere. Fenomenul este exoterm. În cazul acidului fluorhidric are loc şi un fenomen de depolimerizare care are un caracter endoterm. Căldura de neutralizare este suma tuturor acestor fenomene. În alţi dizolvanţi valoarea căldurii de neutralizare este diferită de − 13,7 kcal/mol (tabelul 122, J. Thomsen—1886).

Tabelul 122. **Călduri de neutralizare**

Reacţia	ΔH_n kcal/mol
KOH + HCl	−13,75
NaOH + HCl	−13,70
NaOH + HF	−16,7
NH_4OH + HCl	−12,72
$NH(CH_3)_3OH$ + HCl	− 8,74
$NH_2(CH_3)_2OH$ + HCl	−11,81

Legile termochimiei. Calculul căldurii de reacţie şi de formare se bazează pe principiul conservării energiei şi deci pe primul principiu al termodinamicii. Pe acelaşi principiu se bazează două legi ale termochimiei.

Legea identităţii numerice a căldurii de reacţie cu cea de descompunere. Cantitatea de căldură cerută spre a descompune un compus în elemente este egală cu cantitatea de căldură care se dezvoltă la formarea sa din elemente (A. L. Lavoisier şi P. S. de Laplace — 1780).

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} = HBr_{(g)} \quad \Delta H = -8{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (58)$$

$$HBr_{(g)} = \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)} \quad \Delta H = 8{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (59)$$

Legea aditivității căldurilor de reacție. Legea lui G. H. Hess (1840). Căldura de reacție este independentă de faptul dacă reacția se produce direct sau prin mai multe stadii, cu alte cuvinte căldura de reacție depinde numai de starea inițială și finală a sistemului. Utilitatea acestei legi constă în faptul că permite să se calculeze din date termochimice căldurile de reacție și căldurile de formare pentru unele procese chimice greu de realizat sau de măsurat direct. Se obișnuiește să se lucreze cu date care să se refere la starea standard ($t = 25°C$ și $p = 1$ atm). Legea lui G. H. Hess se ilustrează cel mai simplu calculînd efectul termic (căldura de reacție) produs la formarea oxidului de carbon, care nu se poate măsura direct din cauză că se formează și dioxid de carbon. În alte cazuri, reacțiile decurg cu o viteză prea mică pentru a se putea măsura căldura de reacție. Se pot însă măsura efectele termice produse la arderea carbonului în dioxid de carbon și la formarea dioxidului de carbon din oxid de carbon și oxigen:

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \qquad \Delta H = ? \qquad (60)$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \qquad (61)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -67{,}64 \text{ kcal/mol} \qquad (62)$$

Urmează scăderea celor două ecuații termochimice (61—62). Pentru aceasta se inversează relația (62) și în acest caz se transformă scăderea în adunare:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_2 \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

$$CO_{2(g)} = CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad \Delta H_2 = 67{,}64 \text{ kcal/mol}$$

$$C_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad \Delta H = -26{,}41 \text{ kcal/mol}$$

Este indiferent că între starea inițială și finală se trece pe calea A sau pe calea B (fig. 256).

O demonstrație mai directă a legii lui G. H. Hess se face lucrînd cu carbon și sulf care se pot arde direct la CO_2 și SO_2 sau se pot combina spre a forma CS_2 care ulterior se arde la dioxidul respectiv. Cele două căi A și B sînt date în fig. 257.

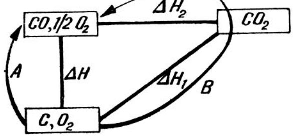


Fig. 256

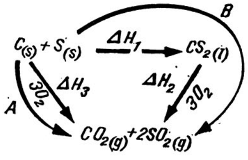


Fig 257

Urmează că $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$. Ecuațiile termochimice de mai jos, permit în același timp să se calculeze căldura de formare a CS_2.

$$CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -265,0 \text{ kcal} \tag{63}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94,05 \text{ kcal} \tag{64}$$

$$2S_{(s)} + 2O_{2(g)} = 2SO_{2(g)} \quad \Delta H = -2 \cdot 70,2 \text{ kcal} \tag{65}$$

Valoarea lui $\Delta H_3 = -(94,05 + 2 \cdot 70,2) = -234,45$ kcal. Din diferența $\Delta H_3 - \Delta H_2$ rezultă $\Delta H_1 = -234,4 - (-265,0) = 30,6$ kcal/mol. Același rezultat se obține adunînd ecuația (64) cu (65) și scăzînd pe (63). Căldura de formare a CS_2 din elemente determinată experimental este 30,6 kcal/mol.

Există cazuri în care ecuațiile respective cunoscute se înmulțesc cu anumiți coeficienți și se adună sau se scad, pentru a rezulta efectul termic al reacției care interesează. Efectul termic al reacției :

$$NH_{3(g)} + \frac{5}{4} O_{2(g)} = NO_{(g)} + \frac{3}{2} H_2O_{(g)} \quad \Delta H = ? \tag{66}$$

se calculează cunoscînd efectul termic al reacțiilor următoare prin care se observă o altă cale indirectă de a trece între produșii inițiali și cei finali :

$$H_2O_{(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1 = -10,52 \text{ kcal/mol} \tag{67}$$

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} = NH_3 \quad \Delta H_2 = -11,04 \text{ kcal /mol} \tag{68}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_3 = -68,32 \text{ kcal/mol} \tag{69}$$

$$NO = \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta H_4 = -21,60 \text{ kcal/mol} \tag{70}$$

$$\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \frac{3}{2}\Delta H_1 = -54,06 \text{ kcal} \tag{71}$$

Cu ajutorul legii lui G. H. Hess se calculează căldura transformărilor polimorfe :

$$C_{grafit} + O_2 = CO_{2(g)} \quad \Delta H_1 = -94,05 \text{ kcal/mol} \tag{72}$$

$$C_{diam} + O_2 = CO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -93,6 \text{ kcal/mol} \tag{73}$$

Diferența $\Delta H_1 - \Delta H_2 = -0,45$ kcal este efectul termic ce s-ar produce la transformarea grafitului în diamant.

Tot o consecință a legii lui Hess este faptul că întotdeauna căldura de sublimare ΔH_s este suma căldurilor de vaporizare ΔH_v și de topire ΔH_t :

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \tag{74}$$

În cazul apei relaţiile sînt :

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1 = 1{,}437 \text{ kcal/mol} \tag{75}$$

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(v)} \quad \Delta H_2 = 10{,}56 \text{ kcal/mol} \tag{76}$$

Căldura de sublimare este suma acestora $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 11{,}997$ kcal/mol.

MĂRIMI MOLARE PARŢIALE

Starea termodinamică a unui sistem este determinată de totalitatea proprietăţilor care caracterizează sistemul la un moment dat. Parametrii fundamentali de care depinde starea sistemului sînt volumul, presiunea, temperatura şi concentraţiile. În cazul sistemelor cu un singur component ecuaţia de stare $V = V(p, T)$ este valabilă. În cazul sistemelor cu mai mulţi componenţi între care au loc interacţiuni, starea sistemelor depinde şi de compoziţie :

$$V = V(p, T, n_1, n_2 \ldots n_i) \tag{77}$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din substanţa i. Interacţiunea trebuie înţeleasă fie ca schimb de substanţă a sistemului deschis, cu mediul, fie ca o reacţie chimică pentru un sistem închis. În acest caz se modifică compoziţia sistemului şi se schimbă şi proprietăţile lui termodinamice.

Energia internă şi entalpia sînt proprietăţi extensive ale substanţelor deoarece sînt proporţionale cu cantitatea de substanţă. În consecinţă ele vor depinde nu numai de presiune şi temperatură ci şi de compoziţie. Se poate scrie în acest caz :

$$U = U(V, T, n_1, n_2 \ldots) \tag{78}$$

$$H = H(p, T, n_1, n_2, \ldots) \tag{79}$$

Diferenţiala totală a acestor mărimi trebuie să ia în considerare şi variaţia ce apare datorită schimbului de compoziţie.

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V, T, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots \tag{80}$$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots \tag{81}$$

O mărime ca de exemplu :

$$\widetilde{H}_i = \frac{\partial H}{\partial n_i} \tag{82}$$

se numeşte entalpie molară parţială. Denumirea de mărimi molare parţiale s-a dat tuturor derivatelor parametrilor de cantitate (mărimi extensive) în raport cu numărul de moli ai unui component. Sensul fizic al mărimilor molare parţiale este variaţia unui parametru extensiv (V, U, H etc.) care se produce la introducerea unui mol dintr-un component oarecare într-un sistem foarte mare astfel încît prin introducerea substanţei să nu se modifice compoziţia sistemului.

Parametrii (de exemplu parametrul X) se compun aditiv din produsele între numărul de moli şi mărimile molare parţiale ale componenţilor:

$$X = \sum n_i \overline{X}_i \tag{83}$$

Dacă mărimea X este funcţie numai de numerele de moli diferenţiala totală a acesteia se scrie:

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right) \mathrm{d}n_1 + \ldots + \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right) \mathrm{d}n_k \tag{84}$$

sau ţinînd seama de relaţia (83) se poate scrie:

$$\mathrm{d}X = \sum n_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i + \sum \overline{X}_i \,\mathrm{d}n_i \tag{85}$$

Ultimele două relaţii sînt echivalente dacă:

$$\sum n_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i = 0 \tag{86}$$

Împărţind această relaţie cu numărul total de moli se obţine ecuaţia J. W. Gibbs (1875) — P. Duhem (1886):

$$\sum x_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i = 0 \tag{87}$$

unde x_i este funcţia molară a componentului i. Mărimile molare parţiale satisfac relaţii analoge cu cele valabile pentru mărimile întregului sistem.

În cursul procesului de amestecare entalpia sistemului poate varia. Diferenţa dintre entalpia sistemului după amestecare şi înainte de amestecare se numeşte *căldură de amestecare* sau *de dizolvare*.

Entalpia unui sistem binar înainte de amestecare este:

$$H_i = n_1 H_1 + n_2 H_2 \tag{88}$$

iar după amestecare se compune din entalpiile molare parţiale:

$$H_f = n_1 \overline{H}_1 + n_2 \overline{H}_2 \tag{89}$$

Căldura de amestecare va fi:

$$\Delta H_a = H_f - H_i = n_1 (\overline{H}_1 - H_1) + n_2 (\overline{H}_2 - H_2) \tag{90}$$

Această căldură se reportează în cazul soluţiilor la un mol din substanţa dizolvată (notată cu 2) şi se obţine căldura de dizolvare integrală $\Delta H_{d,i}$

$$\Delta H_{d,i} = \frac{\Delta H_a}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\overline{H}_1 - H_1) + (\overline{H}_2 - H_2) \tag{91}$$

Derivînd căldura de amestecare ΔH_a în raport cu numărul de moli ai dizolvantului (notat cu 1) şi menţinînd constant numărul de moli de dizolvat se obţine căldura diferenţială de diluare ΔH_d :

$$\Delta H_d = \left(\frac{\partial \Delta H_a}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \overline{H}_1 - H_1 \tag{92}$$

Derivînd în raport cu numărul de moli ai dizolvatului şi menţinînd constant numărul de moli ai dizolvantului se obţine căldura diferenţială de dizolvare $\Delta H_{d,d}$:

$$\Delta H_{d,d} = \left(\frac{\partial \Delta H_a}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \overline{H}_2 - H_2 \tag{93}$$

În cazul căldurilor diferenţiale este vorba de efectele termice care se produc la adăugarea unui mol de dizolvant sau de dizolvat unei cantităţi atît de mari de soluţie încît compoziţia ei să nu se schimbe.

VARIAŢIA EFECTULUI TERMIC CU TEMPERATURA

Căldura de reacţie (efectul termic) depinde de temperatură. O reacţie stoechiometrică :

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D} \tag{94}$$

se poate scrie :

$$-a\mathrm{A} - b\mathrm{B} + c\mathrm{C} + d\mathrm{D} = 0 \tag{95}$$

sau simbolic $\sum n_i A_i$ unde A_i sînt formulele corpurilor şi n_i coeficienţii (numărul de moli). Căldura de reacţie la temperatura iniţială T' se notează cu H' pentru un sistem izoterm izobar şi cu U' pentru un sistem izoterm izocor, iar la temperatura finală T'' se notează cu H'' şi respectiv U''. Trecerea sistemului de la temperatura T' la temperatura T'' se poate face fie executînd întîi reacţia şi apoi încălzind compuşii finali, fie încălzind întîi compuşii iniţiali şi apoi făcînd reacţia. Se poate scrie căldura de reacţie, cu ajutorul entalpiei molare a substanţei i :

$$\Delta H' = \textstyle\sum_i n_i\,(\Delta H'_{f,i} - \Delta H'_{in,i}) = \sum_i n_i\,\Delta H'_i \tag{96}$$

$$\Delta H'' = \textstyle\sum n_i\,(\Delta H''_{f,i} - \Delta H''_{in,i}) = \sum_i n_i\,\Delta H''_i \text{ de unde} \tag{97}$$

$$\Delta H = \Delta H'' - \Delta H' = \textstyle\sum_i n_i\,(\Delta H''_i - \Delta H'_i) \tag{98}$$

Pentru o diferenţă de temperatură infinitezimală ($T'' = T' + \mathrm{d}T$), se poate scrie :

$$\mathrm{d}\Delta H = \textstyle\sum_i n_i\,\mathrm{d}\,\Delta H_i \tag{99}$$

sau împărţind cu dT :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma_i n_i \frac{d\Delta H_i}{dT} = \Sigma_i n_i C_{pi} = \Sigma_i n_i (C_{p,f,i} - C_{p,in,i}) = \Delta C_p \quad (100)$$

şi

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Sigma_i n_i \frac{d\Delta U_i}{dT} = \Sigma_i n_i C_{vi} = \Sigma_i n_i (C_{v,f,i} - C_{v,in,i}) = \Delta C_v \quad (101)$$

Aceste relaţii se mai pot scrie pentru un proces în care se trece de la temperatura T' la temperatura T'' sub forma :

$$\Delta H_{T''} = \Delta H_{T'} + \int_{T'}^{T''} \Sigma_i n_i C_{pi} \, dT \quad (102)$$

Relaţia (102) reprezintă ecuaţia lui G. R. K i r c h h o f f (1858). Aceasta permite calculul variaţiei căldurii de reacţie cu temperatura.

Căldura de reacţie se poate calcula grafic sau analitic . Se calculează pentru exemplificare căldura de reacţie implicată în procesul de oxidare al carbonului :

$$C + 1/2\, O_2 = CO \quad (103)$$

la 1200°C, ştiind că $\Delta H_{300} = -26\,410$ cal şi capacităţile calorice ale reactanţilor fiind date în tabelul 123. Calculînd expresia $\Sigma_i n_i C_{pi} = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - 1/2\,(C_p)\,O_2$ se obţin valorile din acelaşi tabel. Cu aceste date se poate trasa curba $\Delta C_p = f(t)$ (fig. 258).

Tabelul 123. **Capacităţile calorice ale C, O_2 şi CO în funcţie de temperatură**

T	C_p, cal. mol.$^{-1}$ grad^{-1}			ΔC_p
	C	O_2	CO	
300	2,08	7,02	6,96	1,37
400	2,85	7,19	7,01	0,56
500	3,50	7,43	7,12	−0,09
600	4,03	7,67	7,28	−0,50
700	7,43	7,88	7,45	−0,92
900	4,98	8,21	7,79	−1,30
1100	5,27	8,44	8,06	−1,43
1300	5,57	8,61	8,26	−1,61

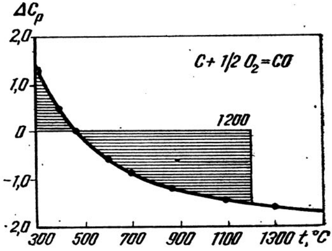


Fig. 258

Se calculează valoarea suprafeţei limitată de curba $\Delta C_p = f(t)$ şi ordonatele $t_1 = 300°$ C şi $t_2 = 1200$°C. Integrarea se face cu ajutorul planimetrului sau împărţind suprafaţa în pătrate mici, numărînd pătratele şi înmulţind numărul acestora cu suprafaţa unuia. Se găseşte astfel :

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_{300} + \int_{300}^{1200} \Delta C_p \, dt = -26\,410 + (-650) = -27\,060 \text{ cal}$$

Valoarea entalpiei ΔH trece printr-un minim la circa 500°C şi apoi creşte continuu. Variaţiile căldurii molare la presiune constantă C_p şi ale entalpiei H cu temperatura se determină cum s-a văzut pe bază de date experimentale, sau teoretic pe baza unei ecuaţii empirice de interpolare :

$$C_p = a + bt + ct^2 + \ldots \quad (104) \qquad H = H_0 + a't + 1/2\, b't^2 + \ldots \quad (105)$$

unde a, b, c ... şi a', b' ... sînt constante pentru substanţa dată. Aceste constante se găsesc în tabele.

Căldura de reacţie şi afinitatea chimică. *Principiul travaliului maxim* (regula lui M. Berthelot). Cauza pentru care substanţele reacţionează s-a explicat multă vreme folosindu-se termenul de „afinitate chimică". Natura ei nu s-a putut măsura şi nici explica.

J. Thomson (1852) a considerat că afinitatea chimică se poate determina prin cantitatea de căldură degajată într-o reacţie chimică. M. Berthelot (1867) a formulat legea : orice transformare chimică conduce la acele substanţe, pentru a căror formare se degajă cea mai mare cantitate de căldură. S-a dedus de aici că forţa motoare a reacţiilor chimice este căldura de reacţie. Această lege se verifică în multe cazuri cînd au loc reacţii exoterme :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \qquad (106)$$

$$C_{(s)} + 1/2\, O_{2(g)} = CO_{(g)} \quad \Delta H = -26{,}42 \text{ kcal/mol} \qquad (107)$$

Arderea carbonului la dioxid se desfăşoară în mod obişnuit fiindcă din această reacţie se dezvoltă mult mai multă căldură decît din a doua. Se admite că se urmăreşte realizarea reacţiei :

$$SiO_2 + 2Cl_2 = SiCl_4 + O_2 \qquad \Delta H = 51{,}8 \text{ kcal/mol.} \qquad (108)$$

Căldura de formare a dioxidului de siliciu este $\Delta H = -179{,}6$ kcal/mol iar a tetraclorurii de siliciu este $\Delta H = -127{,}8$ kcal/mol. Reacţia de mai sus nu este posibilă. Numai prin intervenţia unei energii din afară se va putea forma tetraclorura de siliciu. Aceasta se realizează folosind un artificiu. Se execută reacţia în prezenţa carbonului :

$$SiO_2 + 2C + 2\, Cl_2 = SiCl_4 + 2\, CO \qquad \Delta H = -0{,}9 \text{ kcal} \qquad (109)$$

În acest caz căldurile de formare ale compuşilor din membrul al doilea sînt $-127{,}8 - 2.26{,}57 = -180{,}5$ kcal. Această valoare este mai mare decît 179,6. Reacţia în acest fel devine exotermă şi posibilă, după principiul de mai sus.

Pe baza aceluiaşi principiu se pot explica reacţiile de deplasare a unui element dintr-o combinaţie, de către alt element. Astfel reacţia :

$$AgCl + 1/2\, F_2 = AgF + 1/2\, Cl_2 \qquad (110)$$

se produce pentru motivul că $\Delta H_{AgF} > \Delta H_{AgCl}$ (tabelul 124).

Principiul travaliului maxim este însă eronat. Denumirea sa nu corespunde deoarece reacțiile chimice sînt însoțite de o variație de căldură, nu de lucru. Ar însemna că numai reacțiile exoterme se pot produce ceea ce nu este adevărat, întrucît sînt posibile și reacții endoterme. Pe de altă parte, toate reacțiile în care are loc un echilibru chimic sînt exoterme

Tabelul 124. **Căldurile de formare ale unor halogenuri de argint**

Compusul	Călduri de formare ΔH, kcal. mol^{-1}
AgF	−46,7
AgCl	−29,0
AgBr	−24,0
AgI	−15,0

într-un sens și endoterme în alt sens. Ar urma din legea lui M. Berthelot că forța motoare a unei reacții, afinitatea ei, este dată de variația energiei interne ΔU și entalpia ΔH a substanțelor respective.

Afinitatea chimică este dată de variația altei funcții termodinamice, numită energie liberă (v.p. 571).

Totuși principiul lui M. Berthelot conține un oarecare adevăr. El este riguros exact la zero absolut, cind energia liberă este egală cu energia internă.

PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Principiul întîi stabilește că lucrul mecanic se poate transforma în căldură și invers, fără a preciza condițiile în care are loc această transformare. Principiul întîi este valabil atît pentru procese reversibile cît și pentru cele ireversibile.

Se spune despre un sistem că este în echilibru termodinamic dacă nu are loc nici o schimbare în interiorul lui, condițiile exterioare rămînînd neschimbate. Echilibrul termodinamic este un echilibru dinamic. O mică schimbare a condițiilor exterioare produce o mică deplasare a echilibrului. Se mai definește procesul reversibil ca cel care este posibil să fie adus la starea inițială pe aceeași cale pe care a avut loc procesul direct. În cazul proceselor ireversibile, sistemul poate fi adus la starea inițială numai pe o cale diferită de cea directă. Căldura primită de un sistem este egală cu lucrul efectuat numai în ciclu închis.

Nu este posibil ca în mod practic căldura să se transforme integral în lucru mecanic. Procesele din natură sînt mai mult sau mai puțin ireversibile .

Energia calorică este o formă de energie inferioară, fiindcă nu poate fi transformată decît parțial în energie mecanică sau electrică și în anumite

condiții. Al doilea principiu are un aspect calitativ, întrucît arată calitatea energiilor, pe cînd primul este cantitativ, întrucît arată că lucrul mecanic se poate obține din căldură și invers.

Principiul al doilea a fost enunțat de Sadi Carnot (1824). El poate fi formulat în mai multe feluri. De exemplu cînd se face o legătură între două rezervoare de căldură, T_1 și T_2 cu $T_2 < T_1$, principiul întîi spune că dacă un rezervor pierde o cantitate de căldură, al doilea cîștigă aceeași cantitate, fără să arate sensul fluxului de căldură. Se stie din experiență că totdeauna „căldura nu trece spontan de la un corp rece la unul cald". Aceasta este expresia principiului doi după R. Clausius (1854). O mașină care ar funcționa periodic și ar transporta o cantitate de căldură de la un corp rece la unul cald, fără efecte compensatoare se numește perpetuum mobile de speța a doua. O parte din căldura cedată corpului cald s-ar putea transforma în lucru mecanic, cealaltă s-ar ceda celui rece. S-ar putea repeta la infinit acest proces. „Este imposibil de a construi un perpetuum mobile de speța a doua". Aceasta este o altă formulare a principiului doi (W. Thomson — 1852, M. Planck).

Sadi Carnot a arătat în anul 1824 că o mașină termică, spre a putea funcționa, are nevoie de două surse de căldură.

Un sistem care suferă transformări ciclice între temperatura sursei calde și temperatura sursei reci se numește mașină termică.

În acest proces, se ia de la sursa caldă cantitatea de căldură Q_1 la temperatura T_1 și se cedează sursei reci cantitatea de căldură $-Q_2$ la temperatura T_2. Diferența se transformă în lucru mecanic cedat exteriorului $-W$. În aceste transformări se cheltuiește căldura $-Q_1$ (cantitatea $-Q_2$ se pierde fiind nerecuperabilă) și se obține lucrul mecanic $-W$. Cedarea, primirea și efectuarea lucrului mecanic se face reversibil.

Randamentul mașinii (raportul între lucrul mecanic cedat și căldura primită de sistem) se scrie :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (111)$$

unde T_1 și T_2 sînt temperaturile absolute ale celor două rezervoare. Randamentul unei mașini termice depinde numai de temperaturile absolute ale celor două surse, între care funcționează. (principiul II enunțat de Carnot)

Ciclul Carnot la gaze perfecte. O transformare izolată în care un sistem transformă întreaga cantitate de căldură primită, în lucru mecanic cedat mediului, nu are valoare practică, deoarece sistemul după transformarea de mai sus nu mai poate fi folosit.

Mașinile termice trebuie să poată produce lucru mecanic în cantități mari pe seama căldurii. Pentru aceasta sistemul trebuie adus în starea inițială. Dacă readucerea reversibilă la starea inițială necesită același lucru mecanic de mai sus, din proces nu poate rezulta un cîștig de lucru mecanic. Ca să rezulte un lucru mecanic întoarcerea sistemului la calea ini-

țială se face pe un alt drum : cu cheltuială de lucru mecanic mai mic. Sistemul execută deci un ciclu.

Se admite că un mol de gaz perfect suferă un ciclu Carnot, după două izoterme AB și CD și două adiabatice BC și DA, reprezentat în fig. 259, toate transformările fiind reversibile. De la A la B este vorba de o dilatare izotermă, gazul primește căldura Q_1 și efectuează lucrul mecanic W_1 :

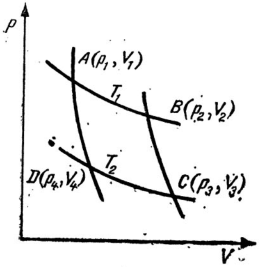


Fig. 259

$$Q_1 = -W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (112)$$

Lucrul mecanic adiabatic de la B la C executat pe seama energiei interne este dat de expresia :

$$\Delta U_1 = W_1' = C_v(T_2 - T_1) \qquad (113)$$

Lucrul mecanic primit de sistem W_2 în timp ce se cedează sursei reci cantitatea de căldură $-Q_2$ în comprimarea izotermă de la C la D este dat de relația cunoscută :

$$-Q_2 = W_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad (114)$$

În sfîrșit lucrul mecanic adiabatic de la D la A este dat de relația :

$$\Delta U_2 = W_2' = C_v (T_2 - T_1) \qquad (115)$$

Pentru procesul BC se poate scrie $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ și pentru AD se poate scrie $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ care dacă se împart se obține :

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \text{ sau } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad (116)$$

Diferența dintre căldura primită de la sursa caldă Q_1 și cea cedată sursei reci $-Q_2$, cu alte cuvinte căldura transformată în lucru mecanic este :

$$Q_1 - (-Q_2) = -W = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4}\right) \qquad (117)$$

Ținînd seama de relația (116) rezultă :

$$-W = R(T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Q_1 + Q_2 \qquad (118)$$

şi împărţind lucrul total la cel pe izoterma T_1 se obţine randamentul ciclului Carnot :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{R\,(T_1 - T_2)\,\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{RT_1\,\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{sau}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{119}$$

În concluzie rezervorul cald T_1 cedează o cantitate de căldură Q_1 care se transformă în parte în lucru mecanic W_1 iar restul Q_2 trece la rezervorul mai rece.

Expresia (119) mai arată că lucrul maxim care se poate obţine în condiţii reversibile nu depinde numai de diferenţa $T_1 - T_2$, ci de valoarea absolută a temperaturii T_1. Întrucît randamentul η este subunitar, înseamnă că transformarea căldurii în lucru mecanic nu are loc integral.

Entropia. Se admite că orice ciclu închis reversibil poate fi privit ca fiind format dintr-un număr mare de cicluri Carnot. Ţinînd seama de relaţia (119) se poate scrie, în acest caz :

$$\Sigma Q/T = 0 \tag{120}$$

Pentru o reţea foarte deasă de izoterme şi adiabate pe conturul ciclului cantitatea de căldură schimbată la temperatura T se poate considera a fi o cantitate infinitezimală şi însumarea se poate înlocui cu o integrală pe un contur închis, deci se poate scrie :

$$\oint (\delta Q/T) = 0 \tag{121}$$

Întrucît dU este o diferenţială exactă se poate spune analog că şi expresia $\delta Q/T$ este o diferenţială totală exactă care se notează cu dS, fapt valabil pentru procese reversibile, deci :

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \mathrm{d}S \tag{122}$$

Din relaţia (122) rezultă că există o funcţie S ce depinde numai de starea sistemului, numită entropie (R. Clausius — 1850) a cărei variaţie într-un proces reversibil de la A la B este independentă de drum :

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \mathrm{d}S = S_B - S_A = \Delta S \tag{123}$$

Entropia S nu este definită decît pînă la o constantă aditivă arbitrară dar faptul nu interesează fiindcă se lucrează numai cu diferenţe de

entropie cînd constantele aditive se reduc. Se stabilește astfel că pentru procesele reversibile schimbul de căldură este dat de expresia $\delta Q = T\mathrm{d}S$. Pentru cele ireversibile $\delta Q < T\mathrm{d}S$.

Valoarea entropiei se dă în unități entropice. Unitatea de entropie se numește Clausius și 1 clausius = 1 cal/grd.

Inegalitatea $\delta Q \leqslant T\mathrm{d}s$ se numește inegalitatea lui R. Clausius. Pe baza acesteia R. Clausius a formulat cele două principii într-o formă asemănătoare. Principiul întîi se formulează astfel: cantitatea totală de energie în natură este constantă. Principiul doi se formulează astfel: cantitatea totală de entropie în natură crește.

Entropia și probabilitatea termodinamică. L. Boltzmann (1896) a lămurit cu ajutorul mecanicii statistice sensul fizic al noțiunii de entropie. Întrucît noua stare care se obține într-un proces ireversibil trebuie să aibă o probabilitate mai mare, înseamnă că între entropie și probabilitate trebuie să existe o relație. Nici o lege din natură nu infirmă posibilitatea ca un sistem ajuns în echilibru să revină la starea inițială. Probabilitatea aceasta poate fi însă foarte mică.

O stare macroscopică a unui sistem format dintr-un număr mare de particule este definită de o serie de stări microscopice. De pildă, starea microscopică a unui sistem este definită dacă se cunoaște energia și poziția spațială a fiecărei molecule, pe cînd macrostarea nu depinde de atîția parametri. Probabilitatea matematică a unei macrostări este raportul dintre numărul cazurilor favorabile (numărul de microstări ce dau macrostarea) și numărul total de cazuri posibile (numărul de microstări posibile). Numărătorul acestei probabilități este probabilitatea „termodinamică", „relativă" sau „statistică". Ea este mai mare decît unitatea. Probabilitatea matematică este mai mică decît unitatea.

Pentru a demonstra relația între entropie și probabilitatea termodinamică se consideră distribuția energiei totale $3E$ pe trei molecule care formează sistemul. Dacă fiecare moleculă poate avea energii egale cu un multiplu întreg de E (0, E, $2E$, $3E$) posibilitățile de repartiție sînt date în fig. 260.

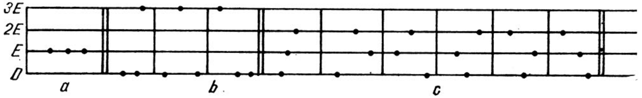


Fig. 260

Se observă că repartizarea egală a energiei (*a*) are o singură posibilitate, repartizarea neuniformă (*b*) are trei posibilități de realizare și repartizare dezordonată (*c*) are șase posibilități de realizare. Se admite că fiecare aranjament are aceleași posibilități.

Repartiţia (*a*) reprezintă un caz din zece posibile. Probabilitatea matematică este $W = 0,1$ şi cea termodinamică $W = 1$. Repartiţia (*c*) este caracterizată prin probabilitatea matematică $W = 0,6$ şi cea termodinamică $W = 6$.

Dacă numărul moleculelor creşte, creşte şi numărul aranjamentelor cu distribuţia cea mai dezordonată astfel încît pentru sisteme termodinamice unde numărul moleculelor este de ordinul 10^{23} aranjamentul dezordonat are o probabilitate foarte mare, celelalte aranjamente nu se mai întîlnesc. Distribuţia cu cea mai mare probabilitate se numeşte *distribuţie L. Boltzmann.*

Acele macrostări care au mai multe posibilităţi de realizare se întîlnesc mai frecvent în natură. Probabilitatea W este deci o măsură a tendinţei naturii spre starea macroscopică. Cînd un sistem se transformă în urma unei reacţii într-un alt sistem, entropia şi probabilitatea termodinamică cresc neîncetat pînă cînd se atinge o stare de echilibru, cînd ele devin maxime. Pentru două sisteme identice cu entropie S şi probabilitate termodinamică W, confundarea lor furnizează entropia $2S$ şi probabilitatea W^2, fiindcă fiecare microstare a unui sistem poate fi combinată cu orice microstare admisibilă a celuilalt. Deci entropiile se adună, probabilităţile se multiplică. Pentru două sisteme notate cu 1 şi 2 se obţine :

$$S = S_1 + S_2 \tag{124}$$

$$W = W_1 W_2 \tag{125}$$

La echilibru, cînd aceste mărimi nu variază, rezultă $\mathrm{d}S = 0$, $\mathrm{d}W = 0$. Dacă se diferenţiază relaţia (124) şi (125) şi se egalează cu zero se obţine :

$$\mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0 \tag{126}$$

$$W_1\,\mathrm{d}W_2 + W_2\,\mathrm{d}W_1 = 0 \text{ sau } \frac{\mathrm{d}W_1}{W_1} + \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2} = 0 \tag{127}$$

Dacă se scriu relaţiile (126) şi (127) într-o altă formă şi se împart, se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}W_1}{W_1}\frac{1}{\mathrm{d}S_1} = \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2}\frac{1}{\mathrm{d}S_2} \tag{128}$$

Relaţia (128) poate fi generalizată pentru un număr mai mare de sisteme cu entropii S_1, S_2, S_3 ... şi probabilităţi W_1, W_2, W_3 .... La echilibru se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}W_1}{W_1}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_1} = \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_2} = \frac{\mathrm{d}W_3}{W_3}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_3} = \cdots \frac{1}{R} \tag{129}$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}W}{W}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S} = \frac{1}{k} \tag{130}$$

Se integrează relaţia (130) fără limite şi se neglijază constanta de integrare obţinîndu-se succesiv :

$$dS = k\frac{dW}{W} \tag{131}$$

$$S = k \ln W + \text{const.} \tag{132}$$

$$S = k \ln W \tag{133}$$

Se poate demonstra că valoarea constantei k este tocmai cea a constantei lui Boltzmann $k = \frac{R}{N}$. Integrînd între două limite se obţine :

$$\int_1^2 dS = k\int_1^2 \ln W \text{ de unde } \Delta S = S_2 - S_1 = k(\ln W_2 - \ln W_1) = k \ln\frac{W_2}{W_1} \tag{134}$$

Fiindcă în transformările ireversibile $(S_2 - S_1) > 0$ înseamnă că şi $(W_2 - W_1) > 0$ sau $W_2 > W_1$. Deci un sistem ireversibil evoluează spre o stare mai probabilă atingînd echilibrul cînd probabilitatea este maximă. Probabilitatea cea mai mare corespunde dezordinei ideale, cînd fiecare moleculă are viteza sa. La zero absolut toate moleculele au viteza zero. Probabilitatea termodinamică este egală cu unitatea. În acest caz entropia unui gaz este zero :

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0 \tag{135}$$

Pe baza celor de mai sus se poate afirma că entropia este o măsură a dezordinei moleculare.

Calculul entropiei unor sisteme reversibile. Pentru procese reversibile adiabatice $\delta Q = 0$ şi $\frac{\delta Q}{T} = dS = 0$ sau pentru variaţii finite $\Delta S = \int dS = 0$. Procesele reversibile adiabatice nu schimbă entropia, sînt izentropice.

În cazul proceselor reversibile izoterme se obţine pentru gaze perfecte ($dU = C_v\, dT$ şi pentru procese izoterme $dT = 0$) :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p\, dv}{T} \tag{136}$$

şi fiindcă $dT = 0$ se poate scrie :

$$dS = \frac{pV}{T} = R\frac{dV}{V} \tag{137}$$

şi

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \tag{138}$$

Pentru procese reversibile izocore admițînd că C_v este constant în intervalul de temperatură și $\mathrm{d}V = 0$ se obține:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T}$$

iar pentru un gaz perfect:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v \,\mathrm{d}T}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{139}$$

Pentru procese reversibile izobare ($\mathrm{d}p = 0$) și pentru un gaz perfect se obține:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}v}{T} = \frac{\mathrm{d}U + \mathrm{d}(pv)}{T} = \frac{\mathrm{d}H}{T} = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{140}$$

și integrînd rezultă:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{141}$$

În cazul general al unui gaz perfect se pot alege ca variabile independente de stare perechile (V, T); (p, T) și (p, V). Cînd se aleg două din variabilele p, V, T trebuie să se elimine a treia din relația:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}v}{T} \tag{142}$$

În cazul cînd variabilele independente sînt V și T, se elimină p cu ajutorul ecuației gazelor perfecte, deci $\mathrm{d}S = C_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + R \frac{\mathrm{d}V}{V}$ și în ipoteza că $C_v = \text{const}$, relația (142) devine:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{143}$$

Procedînd la fel pentru variabilele independente p și T se găsește:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{144}$$

și pentru p și V:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{145}$$

PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

Calculul entropiei. Ecuațiile de tipul de mai sus permit determinarea entropiei unei substanțe numai între limitele de temperatură între care este cunoscută capacitatea calorică a substanței.

Entropia molară a unei substanțe chimic omogene la presiune constantă se calculează ținînd seama de relația :

$$(\mathrm{d}S)_p = \frac{\mathrm{d}H}{T} = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_p \,\mathrm{d} \ln T \tag{146}$$

Se integrează această relație de la 0°K și se obține :

$$\int_0^T \mathrm{d}S = S_T - S_0 = \int_{-\infty}^{\ln T} C_p \,\mathrm{d} \ln T + \Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} = 2{,}303 \int_{-\infty}^{\lg T} C_p \,\mathrm{d}\,(\lg T) + \Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} \tag{147}$$

unde $\Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}}$ se referă la schimbările de stare ca : tranziții alotrope, topire, vaporizare. Notațiile S_T și S_0 sînt entropiile molare la T°K și 0°K. Pentru a calcula valoarea absolută a entropiei molare S_T la T°K trebuia să se cunoască S_0.

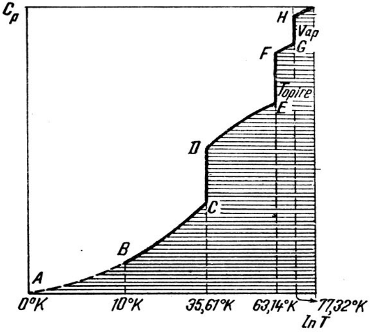


Fig. 261

Principiul al III-lea al termodinamicii afirmă : entropia tuturor substanțelor în stare pură lichidă și cristalină la zero absolut este egală cu zero (W. N e r n s t — 1906 și M. P l a n c k — 1911). Deci constanta de integrare este zero.

Pentru exemplificare se calculează entropia azotului (W. F. G i a u q u e și J. O. C l a y t o n — 1933). Trebuie cunoscută variația căldurilor specifice pe intervale mici de temperatură între punctele între care urmează să se cunoască variația de entropie. Dacă trebuie cunoscută valoarea ei absolută, adică începînd de la 0°K se extrapolează pe intervalul uneori îngust, în care nu se pot face măsurători, cu legea P. Debye (legea T^3) pînă la 0°K (curba punctată AB din fig. 261). W. H . K e e s o m

şi H. Kamerlingh Onnes au arătat că azotul trece la — 237,7°C (35,61°K) într-o altă modificaţie. Punctul de topire al azotului este 63,14°K şi cel de fierbere 77,32°K. Valorile calculate grafic ale părţii haşurate sînt trecute în tabelul 125. Entropia de transformare se calculează ştiind că

Tabelul 125. **Entropia azotului**

°K	Stare	Calcul	Entropia molară cal/grd. mol
0—10	solid	C_p Extrapolare	0,458
10—35,61	solid	Integrare grafică	6,034
35,61	solid	Tranziţie	1,536
35,61—63,14	solid	Integrare grafică	5,589
63,14	sol. lich.	Topire	2,729
63,14—77,32	lichid	Integrare grafică	2,728
77,32	lich-gaz	Evaporare	17,239

Total = 36,313 cal/grd. mol

azotul absoarbe în acest proces 54,71 kcal/mol. Deci 54,71/35,61 = 1,536 cal/grd. Entropia de vaporizare se calculează ştiind că azotul lichid absoarbe la vaporizare 1332,9 cal/mol. Deci entropia de vaporizare este 1332,9/77,32 = 17,239 cal/grd. etc.

Valoarea absolută a entropiei este:

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{C_p^s}{T} \mathrm{d}T + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_t}^{T_{I-II}} \frac{C_p^s}{T} \mathrm{d}T + \frac{\Delta H_t}{T} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^l}{T} \mathrm{d}T + \frac{\Delta H_{vap}}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C_p^g}{T} \mathrm{d}T \tag{148}$$

Primul termen este entropia unei substanţe solide de la 0°K pînă la temperatura de transformare T_{I-II} (calculată în parte prin extrapolarea căldurii specifice între 10 şi 0°K), al doilea este variaţia entropiei de transformare a unei modificaţii polimorfe în alta, al treilea termen corespunde creşterii entropiei la încălzirea unei substanţe de la temperatura de transformare T_{I-II} pînă la temperatura de topire; al patrulea reprezintă variaţia entropiei de topire; al cincilea reprezintă creşterea entropiei la încălzirea substanţei de la punctul de topire la cel de fierbere; al şaselea reprezintă variţia entropiei la vaporizare şi ultimul peste punctul de fierbere.

Entropii standard. Entropia determinată pentru starea standard se notează S°_{298} şi se numeşte entropia standard a substanţei respective (tabelul 126). Aceasta se poate determina ca mai sus sau prin alte metode. Se cunosc şi valorile entropiilor standard S°_{298} pentru unii ioni dar acestea nu sînt absolute ci raportate la entropia standard a ionului de hidrogen considerată zero.

Tabelul 126. **Entropii standard**

Substanța	$S°_{298}$ cal/grd.mol	Substanța	$S°_{298}$ cal/grd. mol
C_{diam}	0,5829	H_2O (*l*)	16,716
C_{grafit}	1,3609	H_2O (*s*)	45,106
Br_2 (*g*)	58,639	Pb (*s*)	15,5
H_2 (*g*)	31,211	$PbBr_2(s)$	38,6
CO (*g*)	47,301	Br_2 (*l*)	36,8
NaF	12,4	NaCl	17,2
KF	15,8	KCl	22,5
MgO	6,6	Al_2O_3	12,5

ECHILIBRUL TERMODINAMIC ȘI POTENȚIALELE TERMODINAMICE

Un sistem este în echilibru termodinamic dacă nu își schimbă starea din interiorul lui atîta vreme cît nu intervine o cauză exterioară.

În mecanică condiția de echilibru este definită printr-un minim al unei funcții numită energie potențială. Echilibrul termodinamic este definit analog.

În sisteme izolate pot avea loc procese reversibile și ireversibile. În cazul unui proces reversibil și adiabatic într-un sistem izolat $\delta Q = 0$. În consecință :

$$\oint \frac{(\delta Q)_{rev}}{T} = \oint \mathrm{d}S = 0 \tag{149}$$

sau $\Delta S = 0$.

Procesele reversibile din sistemele izolate se desfășoară fără variația entropiei. Aceste procese se numesc izentropice.

În sistemele izolate pot avea loc și procese ireversibile. Prin aceste procese ireversibile sistemul evoluează către starea de echilibru. Mașinile termice funcționează ireversibil. Randamentul lor este mai mic decît pentru un ciclu reversibil Carnot. Egalitatea (149) devine :

$$\oint \frac{\delta Q_{ir}}{T} < 0 \text{ sau } \frac{\delta Q_{ir}}{T} < \mathrm{d}S \tag{150}$$

Într-un sistem izolat la echilibru nu pot avea loc procese ireversibile- entropia este maximă și are valoare constantă, toate procesele ireversibile au avut loc.

Pentru transformări ireversibile și izoterme inegalitatea (150) pentru un proces finit devine :

$$\frac{Q_{ir}}{T} < \Delta S \tag{151}$$

sau pentru transformări adiabatice δQ fiind nul se obţine :

$$0 < \mathrm{d}S \quad \text{sau} \quad 0 < \Delta S \tag{152}$$

În concluzie pentru sistemele izolate se obţine :

$$\mathrm{d}S \geqslant 0 \tag{153}$$

Cu alte cuvinte în sisteme izolate entropia creşte cînd au loc procese ireversibile pînă la o valoare maximă, cînd se atinge echilibrul reversibil. În acest caz variaţia entropiei este nulă.

Lucrul ce însoţeşte un proces poate fi lucru de volum, lucru mecanic efectuat de o maşină, lucru electric, lucru magnetic etc. Diferenţa dintre lucrul de volum şi lucrul total W se numeşte lucru util W'. În consecinţă se poate scrie :

$$\delta W = -p\mathrm{d}V + \delta W' \tag{154}$$

Semnul lucrului este negativ dacă are loc o destindere şi pozitiv dacă are loc o comprimare. Dacă procesul se realizează numai cu lucrul de volum, lucrul util $\delta W' = 0$. Ţinînd seamă de lucrul util şi lucrul de volum efectuat, principiul întîi se scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \delta W' \tag{155}$$

Cu această expresie în care se consideră lucrul util egal cu zero inegalitatea lui R. Clausius devine :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{156}$$

de unde

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{157}$$

$$T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U - p\,\mathrm{d}V > 0 \tag{158}$$

Pentru variaţii finite se scrie :

$$T\Delta S - \Delta U - p\Delta V > 0 \tag{159}$$

unde semnul egal se referă la starea de echilibru. Această inegalitate depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului. În consecinţă reprezintă variaţia unei funcţii de stare. La echilibru funcţia de stare are o valoare maximă. Aceste funcţii de stare se numesc potenţiale termodinamice. În funcţie de condiţiile procesului, potenţialul termodinamic poate avea diferite expresii.

Energia liberă. Dacă procesul este izoterm $(\mathrm{d}T = 0)$ şi izocor $(\mathrm{d}V = 0)$ şi se ţine seama de expresia entalpiei, relaţia (155) se poate scrie :

$$-\delta W'_{rev} = T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U \tag{160}$$

sau

$$- \delta W'_{rev} = \mathrm{d}(TS - U) = - \mathrm{d}F \tag{161}$$

unde $F = U - TS$ este o funcție de stare numită energie liberă și W'_{rev} lucrul util maxim.

Pentru un proces finit expresia (161) devine :

$$- W'_{rev} = - \Delta F \tag{162}$$

Pentru un proces izoterm relația (162) devine avînd în vedere expresia entropiei :

$$- \delta W'_{rev} + p\,\mathrm{d}V = - \mathrm{d}F \tag{163}$$

unde primul membru reprezintă lucrul total maxim. Pentru un sistem izocor-izoterm ireversibil energia liberă a sistemului scade conform relației (162), La echilibru atinge o valoare minimă :

$$T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U = - \mathrm{d}F > 0$$

sau

$$\mathrm{d}F \leqslant 0 \tag{164}$$

Se observă analogia între energia liberă și energia potențială.
Energia liberă :

$$F = U - TS \tag{165}$$

este un potențial izoterm — izocor. Din relație se observă că energia totală U a sistemului se compune din energia liberă sau funcția lucrului util maxim la sisteme reversibile și mărimea TS numită energie legată care nu se poate transforma în lucru mecanic la sistemele ireversibile.
Entalpia liberă. Ținînd seama de definiția entalpiei :

$$H = U + pV \tag{166}$$

se scrie diferențiala ei :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p \tag{167}$$

Înlocuind valoarea $\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V$ se obține :

$$\delta Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p \tag{168}$$

Pentru un proces ireversibil :

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{\delta Q}{T} \geqslant \frac{\mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p}{T} \tag{169}$$

de unde :

$$T\,\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p \tag{170}$$

sau

$$T\,dS + dH - V\,dp \geqslant 0 \tag{171}$$

Pentru un proces izoterm-izobar ($dT = dp = 0$) ecuația (170) devine :

$$-\delta W'_{rev} = T\,dS - dH \text{ sau } -W'_{rev} = T\Delta S - \Delta H \tag{172}$$

Introducînd prin definiție o nouă funcție de stare G, numită entalpie liberă, potențial izobar sau potențial J. W. Gibbs :

$$G = U + pV - TS = H - TS \tag{173}$$

relația de mai sus devine :

$$-\delta W'_{rev} = -dG \text{ sau } -W'_{rev} = -\Delta G \tag{174}$$

Diferențiala expresiei (173) se poate scrie :

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT \tag{175}$$

Pentru un sistem izoterm ($dT = 0$) înlocuind în ecuația (171) se obține :

$$dH - T\,dS \leqslant Vd_p \tag{176}$$

sau

$$dG \leqslant Vd_p \tag{177}$$

Pentru procese izoterm-izobare rezultă :

$$dG \leqslant 0 \tag{178}$$

Inegalitatea se referă la procese ireversibile și egalitatea la starea de echilibru.

În concluzie entalpia liberă indică sensul evoluției fenomenelor și condiția de echilibru la sistemele izoterm izobare.

Energiile libere de formare ale elementelor sînt luate prin convenție egale cu zero. Energia liberă a unei reacții se poate calcula simplu dacă se cunosc energiile libere de formare ale reactanților și ale produșilor. Energia liberă a unei reacții se poate calcula imediat ce se cunoaște entalpia de reacție ΔH și entropia de reacție ΔS (tabelul 127). Variația standard a entalpiei libere $\Delta G°_{298}$ pentru o transformare oarecare se calculează cu ajutorul tabelelor astfel : întîi se calculează valoarea $\Delta H°_{298}$ pe baza legii lui G. H. Hess, apoi se calculează variația entropiei standard $\Delta S°_{297}$ și apoi valorile obținute se introduc în relația :

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298{,}16\,\Delta S^{\circ}_{298} \tag{179}$$

Variația potențialelor termodinamice. *Ecuațiile lui* J. W. Gibbs și H. von Helmholtz.

Energia liberă $F = F\,(V,T)$ și entalpia liberă $G = G(p,T)$ sînt funcție de stare, deoarece și entropia, energia internă și entalpia de care depind sînt funcții de stare. Cînd energia liberă și entalpia liberă se consideră

Tabelul 127. **Funcțiuni termodinamice standard pentru unele substanțe**

Substanța	Starea	$\Delta H°$, kcal/mol	$S°$, cal/grd. mol	$\Delta G°$, kcal/mol.
H_2	*g*	0	31,2	0
H^+	*aq*	0	0	0
O_2	*g*	0	49,0	0
H_2O	*g*	− 57,8	45,1	− 54,6
H_2O	*l*	− 68,3	16,7	− 56,7
HO^-	*aq*	− 55,0	− 2,5	—
N_2	*g*	0	45,8	0
NH_3	*g*	− 11,0	45,9	− 3,9
NO	*g*	21,6	50,3	20,7
NO_2	*g*	8,0	57,5	12,3
HNO_3	*l*	− 41,7	37,2	—
Cl_2	*g*	0	53,3	0
HCl	*g*	− 22,1	44,7	− 22,8
S	*s*	0	7,6	0
H_2S	*g*	− 4,8	49,1	− 7,9
SO_2	*g*	− 70,9	59,2	− 71,8
H_2SO_4	*l*	−193,7	47,9	—
C	*s*	0	1,36	0
CO	*g*	− 26,4	47,3	− 32,8
CO_2	*g*	− 94,1	51,1	− 94,3
Na	*s*	0	12,2	0
NaOH	*s*	−102,0	13,8	− 90,5
NaCl	*s*	− 98,3	17,3	− 91,7
$NaNO_3$	*s*	−111,7	27,9	—
Fe	*s*	0	6,5	0
Fe_2O_3	*s*	−198,5	21,5	—
Fe_3O_4	*s*	−226,9	35,0	−242,3
FeS	*s*	− 23,1	16,1	− 22,9
FeS_2	*s*	− 35,5	12,7	− 36,1
Zn	*s*	0	9,95	—
Zn^{2+}	*aq*	− 36,72	− 27	—
AgCl	*s*	− 30,3	23,0	—
I	*s*	0	14,0	—
FeO	*s*	− 63,7		

funcții de aceste variabile ele se numesc caracteristice fiindcă numai în acest caz ele indică sensul de evoluție al sistemului. Diferențialele lor sînt diferențiale totale exacte, ceea ce se poate scrie :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \tag{180}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \tag{181}$$

Ținînd seama de relațiile de definiție ale energiei libere și entalpiei libere :

$$F = U - TS \tag{182}$$

şi
$$G = H - TS \tag{183}$$

prin diferenţiere se obţine :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{184}$$

şi
$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{185}$$

Luînd în considerare relaţia $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ (v. ecuaţia 157) se obţine :

$$\mathrm{d}F = -\,S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{186}$$

şi
$$\mathrm{d}G = -\,S\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{187}$$

Identificînd relaţia (186) cu (180) se obţine :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\,S \text{ şi } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\,p \tag{188}$$

Identificînd relaţia (187) cu (181) se obţine

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\,S \text{ şi } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{189}$$

Avînd în vedere relaţiile (188) şi (189) pentru entropie, se pot scrie din nou expresiile energiei libere şi entalpiei libere :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{190}$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{191}$$

Relaţiile (190) şi (191) se numesc ecuaţiile J. W. G i b b s (1875)— — H. von Helmholtz (1882). Ultima relaţie a arătat înaintea principiului III (W. Nernst — 1906) că la zero absolut entalpia liberă este egală cu entalpia.

Ecuaţiile J. W. G i b b s — H. v o n H e l m h o l t z se aplică sistemelor termodinamice (sistem termodinamic = corp fizic sau ansamblu de corpuri, macroscopice, terestre şi delimitate de suprafeţe) cît şi proceselor (proces = trecerea sistemului de la starea iniţială la cea finală). Pentru procese relaţiile de mai sus se scriu :

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \tag{192}$$

şi
$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{193}$$

Relația (189) se integrează în condiții standard :

$$G_T^\circ = G_{298}^\circ - \int_{298}^{T} S^\circ \, dT \tag{194}$$

Ținînd seama de expresia entropiei $dS = \frac{\delta Q}{T}$ se obține :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V T + p\right] \frac{dV}{T} \tag{195}$$

în care s-a ținut seama de $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$. În mod asemănător :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \frac{dp}{T} \tag{196}$$

La presiune constantă ultima relație devine :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \tag{197}$$

care integrată în condiții standard devine :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} C_p \, d\ln T \tag{198}$$

Substituind în relația (194) se obține :

$$G_T^\circ = G_{298}^\circ - S_{298}^\circ (T - 298) + \int_{298}^{T} dT \int_{298}^{T} C_p \, d\ln T =$$

$$= H_{298}^\circ - TS_{298}^\circ - \int_{298}^{T} \int_{298}^{T} C_p d\ln T dT \tag{199}$$

Integrala dublă cu un $\overline{C}_p$ mediu devine după H. U l i c h :

$$J = \overline{C}_p \int_{298}^{T} \int_{298}^{T} d\ln T \, dT = \overline{C}_p f(T) = \overline{C}_p \int_{298}^{T} (\ln T - \ln 298) \, dT \tag{200}$$

În calculul integral se demonstrează că relația (200) este de forma :

$$\int \ln x \, dx = x \ln x - x + \text{const} \tag{201}$$

Deci :

$$f(T) = [T \ln T - T - (298 \ln 298 - 298)] - [T \ln 298 - 298 \ln 298] =$$

$$= T \ln \frac{T}{298} - T + 298 \tag{202}$$

Pentru C_p se dau formule aproximative empirice. Deci pentru rezolvarea relaţiei (193) este necesar să se cunoască variaţia entalpiei libere a tuturor reactanţilor şi produşilor, în starea ce corespunde amestecului de reacţie la temperatura T. Printr-o metodă ca mai sus se poate calcula variaţia entalpiei libere standard cu temperatura, dacă se cunoaşte aceasta la 298°K. Cunoaşterea variaţiei entalpiei libere ΔG permite să se afirme că o reacţie termodinamic imposibilă la temperatură joasă($\Delta G > 0$) poate decurge spontan la o temperatură mai înaltă ($\Delta G < 0$).

Sisteme neomogene. *Potenţial chimic*. În sisteme neomogene sau omogene în care au loc reacţii chimice noţiunea de mol nu este definită. În locul mărimilor molare se folosesc cele parţial molare valabile numai pentru fiecare component în parte. În amestecuri, funcţiile F şi G fiind mărimi extensive depind deci şi de compoziţia sistemului pe lîngă variabilele p, v şi T.

În acest caz variabilele independente de care depinde energia liberă sînt v, T şi numărul de moli, pe cînd variabilele independente de care depinde entalpia liberă sînt p, T şi numărul de moli.

Energia liberă şi entalpia liberă sînt funcţii de stare deoarece energia internă, entalpia şi entropia de care depind sînt şi ele funcţii de stare.

Diferenţiala totală a acestor mărimi va lua în consideraţie şi schimbările de compoziţie :

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} dn_i \tag{203}$$

$$dG = -S\,dT + V dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j} dn_i \tag{204}$$

Derivata parţială a potenţialului termodinamic în raport cu numărul de moli ai componentului i se numeşte potenţial chimic μ_i al componentului i.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j} \tag{205}$$

Variaţia potenţialului termodinamic al unui sistem se compune din suma variaţiilor potenţialelor chimice ale componenţilor. Pentru un proces, izoterm izobar se poate scrie :

$$dG = \sum \mu_i\, dn_i \tag{206}$$

Potenţialul chimic variază cu temperatura şi cu presiunea în acelaşi mod ca şi potenţialele termodinamice (ec. 189) :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_i \tag{207}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -\overline{S}_i \tag{208}$$

unde $\overline{V}_i$ este volumul molar parțial și $\overline{S}_i$ este entropia molară parțială a componentului i.

Mărimile molare parțiale sînt date de expresii analoge cu cele corespunzătoare întregului sistem. În acest sens potențialul chimic al componentului i se scrie :

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \tag{209}$$

Potențialul chimic variază cu concentrația. Variația potențialului chimic al componentului i dintr-un amestec de gaze ideale care posedă presiunea parțială p_i, la temperatură constantă se scrie :

$$d\mu_i = \overline{V}_i \, dp \tag{210}$$

Prin integrare între presiunea normală și p_i se obține :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \int_1^{p_i} \overline{V} \, dp \tag{211}$$

unde μ_i° se numește potențialul chimic normal (la presiune normală). Întrucît într-un amestec ideal de gaze nu există interacțiuni, mărimile molare parțiale se confundă cu cele obișnuite și volumul molar parțial se înlocuiește cu volumul dat de ecuația de stare a gazelor $V = \dfrac{RT}{p}$.

În acest caz relația (211) devine :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \tag{212}$$

Această expresie se extinde la orice amestec ideal lichid, solid sau gazos. În locul presiunii parțiale se poate introduce fracția molară x_i. Pentru amestecuri neideale expresia potențialului chimic se scrie utilizînd în locul fracției molare, activitatea a_i :

$$a_i = f_a x_i \tag{213}$$

unde f_a se numește factor de activitate. Pentru soluții diluate presiunea parțială p_i se înlocuiește cu concentrația c_i. Bineînțeles, expresia potențialului chimic normal μ_i° din relația (212) suferă unele modificări, aspectul general al acesteia rămînînd același.

Semnificația funcțiilor termodinamice. Funcțiile termodinamice permit prevederea sensului de evoluție al sistemelor.

Funcțiile termodinamice au caracter de potențial. Condițiile de echilibru într-un sistem cu procese reversibile sînt : dacă S și V sînt constante, atunci U trece printr-un minim, dacă S și p sînt constante H trece printr-un minim, dacă V și T sînt constante, atunci F este minim și în sfîrșit dacă p și T sînt constatate, G este minim.

Aceste funcții se utilizează în modul următor : se alege în cazul reacțiilor chimice entalpia liberă Gibbs. Aceasta caracterizează mersul

reacţiilor chimice, este forţa motoare a lor. Entalpia liberă este o măsură a afinităţii chimice. La temperatură şi presiune constantă decurg spontan, adică tind spre starea de echilibru în mod ireversibil, reacţiile în cursul cărora energia liberă descreşte adică pentru care ΔG este negativ. Cînd ΔG atinge un minim transformarea se opreşte. Dacă $\Delta G = 0$ transformarea este reversibilă şi sistemul se găseşte în echilibru. Reacţiile pentru care entalpia liberă ΔG este pozitivă nu sînt posibile din punct de vedere termodinamic şi nu au loc fără un aport de energie din exterior. Faptul că o transformare spontană se face cu scăderea continuă a entalpiei libere ΔG pînă cînd aceasta atinge un minim, arată că într-un sistem izolat în transformare, energia se conservă conform primului principiu, dar devine din ce în ce mai puţin utilizabilă. Se spune că energia se degradează. Entalpia liberă ΔG poate scădea, fie cînd ΔH are valoare mare negativă, fie cînd $T\Delta S$ are valoare mare pozitivă. Afirmaţia nu trebuie luată în sens strict. Dacă, de exemplu, ΔH este pozitiv (reacţiile endoterme) atunci ΔG poate rămîne negativ cînd termenul $T\Delta S$ este mare. Acest termen creşte cînd creşte temperatura. La temperatură mare substanţele devin, în general, lichide şi gazoase, motiv pentru care la entropie se adaugă entropiile de evaporare, de topire, de transformări poliforme. La temperatura înaltă reacţiile endoterme devin posibile termodinamic.

Deosebirea dintre măsura actuală a afinităţii ΔG şi cea recomandată, de J. Thomsen şi M. Berthelot ΔH, reiese din relaţia :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{214}$$

Cînd ΔS sau $T = 0$ afinitatea reacţiei poate fi măsurată de evoluţia entalpiei de reacţie; procesul evoluează spontan cînd el este exoterm ($\Delta H < 0$).

Micşorarea energiei interne poate fi pusă în corelaţie cu dezvoltarea de energie care are loc în procesul de apropiere şi interacţiune a particulelor şi de formare a legăturilor chimice. Creşterea entalpiei poate fi pusă în corelaţie cu îndepărtarea particulelor, cu slăbirea interacţiunii dintre particule, cu creşterea dezordinei moleculare. La temperatură joasă predomină prima influenţă legată de intensificarea atracţiei particulelor, de agregarea materiei. În aceste condiţii au loc procese ca : solidificarea lichidelor, condensarea vaporilor, asocierea moleculelor, sinteza moleculelor din atomi sau grupe de atomi etc. La temperatură înaltă predomină a doua influenţă determinată de mişcarea particulelor, de creşterea dezordinei legate de creşterea dezagregării materiei. Au loc în aceste condiţii procese ca : expansiunea gazelor, vaporizarea, sublimarea, topirea, disocierea moleculelor etc. Pentru aceasta, la temperaturi foarte înalte nu mai pot exista combinaţii chimice, acestea se disociază în gaze atomice la care dezordinea moleculară, entropia sînt maxime. Pentru reacţii între solide sau lichide la temperaturi de circa 300°K produsul $T\Delta S$ este de circa 2 kcal/mol. Acest factor afectează prea puţin entalpia de reacţie întrucît în majoritatea cazurilor ΔH are cîteva zeci de kcal/mol.

Principiul J. Thomsen-M. Berthelot este valabil cu atît mai mult cu cît temperatura tinde spre zero absolut. Dat fiind faptul că majoritatea reacţiilor chimice sînt exoterme şi se desfăşoară la temperaturi obişnuite, regula lui M. Berthelot rămîne un ghid.

Prin afinitate se înţelege proprietatea substanţelor de a reacţiona. Afinitatea este cu atît mai mare cu cît tendinţa de reacţie este mai mare. Ea nu este o proprietate a substanţelor individuale, ci caracterizează interacţiunea lor. Forţa motoare a unei reacţii chimice este dată de diferenţa între potenţialele chimice ale substanţelor formate şi a celor dispărute. Diferenţa aceasta trebuie identificată cu afinitatea. Întrucît potenţialele chimice sînt funcţii de starea substanţelor, înseamnă că afinitatea caracterizează reacţia şi depinde de starea substanţelor ce intră în reacţie.

Diferenţa de potenţiale chimice sau de entalpie liberă calculată într-un sistem, adică scăderea acestor mărimi sau posibilitatea de reacţie demonstrată pe cale termodinamică nu înseamnă că procesul respectiv are loc în realitate. Este necesară o energie de activare pentru a învinge inerţia moleculelor. Sînt necesari catalizatori pentru a mări viteza de stabilire a echilibrului. Prevederea posibilităţii de desfăşurare a unei reacţii chimice este legată de calculul entalpiei libere de reacţie ΔG.

Legătura între entalpia liberă ΔG şi constanta de echilibru.

Sistemele în echilibru chimic satisfac următoarele condiţii :

— la volum constant şi în condiţii adiabatice : $\mathrm{d}S = 0$, $\mathrm{d}V = 0$ şi $\mathrm{d}U = 0$;

— la presiune constantă în sisteme omogene şi adiabatice : $\mathrm{d}S = 0$ $\mathrm{d}p = 0$ şi $\mathrm{d}H = 0$;

— la volum şi temperatură constante : $\mathrm{d}T = 0$, $\mathrm{d}V = 0$ şi $\mathrm{d}F = 0$;

— la temperatură şi presiune constantă în sisteme omogene : $\mathrm{d}T = 0$, $\mathrm{d}p = 0$ şi $\mathrm{d}G = 0$.

O reacţie chimică se scrie astfel :

$$\nu_1 \mathrm{A}_1 + \nu_2 \mathrm{A}_2 + \ldots + \nu_k \mathrm{A}_k \rightleftarrows \nu_{k+1} \mathrm{A}_{k+1} + \ldots + \nu_n \mathrm{A}_n \tag{215}$$

sau

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0 \tag{216}$$

unde se notează cu $+\nu_i$ coeficienţii steochiometrici ai produselor de reacţie şi cu $-\nu_i$ cei ai reactanţilor. Raportul între variaţia infinitezimală a numărului de moli ai componentului i şi coeficientul stoechiometric respectiv ν_i se numeşte grad de avansare a reacţiei infinitezimal $\mathrm{d}\lambda$:

$$\mathrm{d}n_i = \pm \nu_i \, \mathrm{d}\lambda \tag{217}$$

Mărimea λ variază între 0 (reacție nulă) și 1 (reacție totală).

Deci, în condiții izoterme-izobare, variația potențialului termodinamic :

$$dG = V\,dp - S\,dT + \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{218}$$

la echilibru este nulă, adică :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i\, d\lambda = 0 \tag{219}$$

Deoarece $d\lambda \neq 0$ se obține :

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \tag{220}$$

La echilibru, suma algebrică a potențialelor chimice ale reactanților și produșilor de reacție este nulă. Pentru un amestec de gaze ideale relația (220) devine :

$$\nu_{k+1}(\mu^{\circ}_{A_{k+1}} + RT\ln p_{A_{k+1}}) + \ldots = \nu_1(\mu^{\circ}_{A_1} + RT\ln p_{A_1}) + \ldots. \tag{221}$$

unde p_{A_i} reprezintă presiunile parțiale la echilibru ale componentului A_i. Grupînd termenii, se obține :

$$RT\ln\frac{p_{A_{k+i}}^{\nu_{k+i}}\ldots p_{A_k}^{\nu_k}}{p_{A_1}^{\nu_1}\ldots p_{A_k}^{\nu_k}} = \nu_1\mu^{\circ}_{A_1} + \ldots - \nu_{k+i}\mu^{\circ}_{A_{k+i}} - \ldots = -\Delta G^{\circ} \tag{222}$$

Întrucît sub logaritm se găsește constanta de echilibru K_p, relația (222) se scrie :

$$-RT\ln K_p = \Delta G^{\circ} \tag{223}$$

Mărimea ΔG° se numește entalpie liberă standard a reactanței sau afinitate standard a reacției.

Cînd sistemul omogen gazos nu se găsește la echilibru, se iau în considerare presiunile parțiale $p'^{\nu_i}_{A_i}$ în locul celor de echilibru $p^{\nu_i}_{A_i}$. Relația (223) devine :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln\frac{p'^{\nu_{k+i}}_{A_{k+i}}\ldots p'^{\nu_k}_{A_k}}{p'^{\nu_1}_{A_1}\ldots p'^{\nu_k}_{A_k}} \tag{224}$$

Ținînd seama de expresia lui ΔG° din relația (223) se obține :

$$\Delta G = -RT\ln K_p + RT\ln Q_p \tag{225}$$

Relația (225) se numește izoterma de reacție a lui J. H. van't Hoff (1886). Cînd procesul atinge starea de echilibru $Q_p = K_p$ și $\Delta G = 0$.

Relaţia (225) se poate scrie şi astfel :

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \tag{226}$$

Această expresie arată că atunci cînd $Q_p < K_p$ reacţia este posibilă teoretic. Dacă $Q_p < K_p$, concentraţiile (activităţile, presiunile etc.) produşilor de reacţie sînt mai mici decît cele ce corespund stării de echilibru, procesul trece spontan spre starea de echilibru.

Pentru exemplificare se calculează temperatura la care presiunea dioxidului de carbon care se dezvoltă în echilibrul de disociere termică :

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \tag{227}$$

atinge valoarea de o atmosferă într-un recipient închis în care s-a făcut vid şi se calcinează carbonat de calciu. Starea sistemului nu depinde decît de presiunea dioxidului de carbon. Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrului (227) şi ţinînd seama de faptul că P_{CaO} şi P_{CaCO_3} sînt constante la o anumită temperatură se obţine :

$$K_p \quad \frac{p_{CaO} \cdot p_{CaO_2}}{p_{CaCO_3}} = Kp_{CO_2} \tag{228}$$

sau

$$\frac{K_p}{K} = K'_p = p_{CO_2} \tag{229}$$

Condiţia de echilibru se scrie pe baza relaţiei (223)

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln p_{CO_2} = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \tag{230}$$

Deci totul revine să se calculeze variaţia entalpiei ΔG_T° cu temperatura. Se folosesc căldurile de formare standard, entropiile standard şi uncţiile empirice pentru căldurile molare (tabelul 128). În primul rînd cu aceste funcţii empirice se calculează $\Delta S_\circ^\circ$ şi se obţine $\Delta S_\circ^\circ = 35{,}91$ cal/grad. mol şi $\Delta H_0^\circ = 43756$ cal/mol.

Tabelul 128. **Căldura specifică, entalpia şi entropia standard a unor substanţe**

Substanţă	C_p, cal /grd. mol	ΔH_{298}°, cal/mol	ΔS_{298}° cal/ grd. mol
$CO_{2(g)}$	$10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3}\, T - \frac{1{,}955 \cdot 10^5}{T^2}$	−940,52	51,07
$CaO_{(s)}$	$10{,}00 + 4{,}84 \cdot 10^{-3}\, T - \frac{1{,}080 \cdot 10^5}{T^2}$	−151,700	9,5
$CaCO_{3(s)}$	$19{,}68 + 11{,}89 \cdot 10^{-3}\, T - \frac{3{,}076 \cdot 10^5}{T^2}$	289,500	22,2

Se precizează că în cazul cînd C_p este de forma :

$$C_p = a_1 + a_2\, T + a_3 T^2 + \ldots \tag{231}$$

ΔH°_T devine :

$$\Delta H^\circ_T = H^\circ_{298} + \Delta a_1 (T - 298) + \frac{\Delta a_2}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta a_3}{3}(T^3 - 298^3) \tag{232}$$

Dacă se introduce notaţia :

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a_1 \cdot 298 - \Delta a_2 \frac{298^2}{2} - \Delta a_3 \frac{298^3}{3} \tag{233}$$

ecuaţia (232) devine :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 \frac{T^2}{2} + \Delta a_3 \frac{T^3}{3} \tag{234}$$

Se obţine variaţia entalpiei pentru una din substanţe la o temperatură T (a nu se confunda ΔS°_0 cu entropia de zero). Cu relaţii de tipul (234) se poate calcula ΔH°_T la diferite temperaturi pentru toate substanţele şi analog ΔS°_T, pentru ca apoi din relaţia $\Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$ să se cunoască ΔG°_T

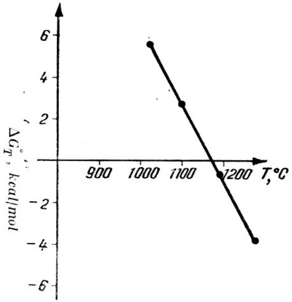


Fig. 262

Tabelul 129. **Entalpia liberă la diferite temperaturi**

T, °K	ΔG°_T, cal/mol. °K
900	9732
1000	6097
1100	2502
1200	−1062

la diferite temperaturi (tabelul 129). Acestea înserate în diagrama $\Delta G^\circ_T - T$ (fig. 262) arată că punctul $\Delta G^\circ_T = 0$ pentru disocierea carbonatului de calciu corespunde temperaturii $T = 1170$°K. Valoarea găsită experimental este 1167,6°K.

Un alt exemplu se referă la disocierea vaporilor de iod :

$$I_2 \rightleftarrows 2I \qquad \Delta H = -34{,}5 \text{ kcal/mol} \tag{235}$$

La 1273°K constanta de echilibru se calculează cum se arată la capitolul echilibrul chimic şi are valoarea $K_c = 1{,}58 . 10^{-3}$. Constanta de echilibru în funcţie de presiune este dată de expresia $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$. În acest caz $\Delta n = 1$ şi $R = 0{,}082$ l. atm/grd. Deci se obţine : $K_p = RT \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-3} = 0{,}082 . 1273 . 1{,}58 . 10^{-3} = 0{,}165$ deci $\lg K_p = -1{,}21$.

Se obţine pentru entalpia liberă expresia :

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 0{,}165 = 7077$$

Deci de la stînga la dreapta entalpia liberă fiind pozitivă, reacţia nu decurge de la sine. Invers se poate afirma că la 1273°K reacţia are loc de la dreapta la stînga. Se admite că presiunile parţiale arbitrare sînt $p_{I_2} = 0{,}1$ atmosfere şi $p_I = 1$ atmosferă. Cu aceste valori se obţine :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_I^2}{p_{I_2}} = -1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 0{,}165 +$$

$+ 1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 10 = 12898$ cal, înseamnă că travaliul maxim de la dreapta la stînga a devenit şi mai mare. Vaporii de atomi de iod se vor transforma mai repede în iod molecular.

Ecuaţia lui B.P.E. Clapeyron-R. Clausius. Se consideră un lichid L pur în echilibru cu vaporii V. Condiţia de echilibru este ca presiunea, temperatura şi potenţialul chimic să aibă aceleaşi valori în toate fazele, deci :

$$p^V = p^L = p \, ; \qquad T^V = T^L = T \text{ şi } G^V = G^L \tag{236}$$

Pentru un sistem cu un singur component independent, potenţialul chimic μ este identic cu energia liberă molară G.

În aceste condiţii se obţine :

$$G^V = U^V - TS^V + pV^V = U^L - TS^L + pV^L = G^L \tag{237}$$

de aici urmează că $dG^V = dG^L$ sau fiindcă pentru substanţe pure

$$dG^V = V^V dp - S^V dT \text{ şi } dG^L = V^L dp - S^L dT \text{ rezultă :}$$

$$dG^V - dG^L = (V^V - V^L) dp - (S^V - S^L) dT = 0 \tag{238}$$

Dacă $S^V - S^L$ este variaţia de entropie care însoţeşte schimbarea de fază se poate scrie :

$$S^V - S^L = \frac{\Delta H_v}{T}$$

Deoarece V este faza care se formează cînd temperatura creşte ΔH_v este căldura molară de vaporizare. Ecuaţia (238) devine :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V^V - V^L)} \tag{239}$$

Aceasta este ecuaţia B.P.E. Clapeyron-R. Clausius. Relaţia arată că presiunea de vapori a unui lichid creşte cu temperatura. Admiţînd că volumul vaporilor este mult mai mare decît al lichidului $V^V \gg V^L$ se poate scrie :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{V^V T} = \frac{p\Delta H_v}{RT^2} \quad \text{sau } d \ln p = \frac{\Delta H_v}{RT^2}\, dT \tag{240}$$

Relaţia (240) arată că într-un sistem de coordonate, ln$p$ ca ordonată şi $1/T$ ca abscisă în care ΔH_v poate fi privit constant, presiunea de vapori este o dreaptă. Integrînd ecuaţia R. Clausius-B.P.E. Clapeyron se obţine :

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{1/T_2}^{1/T_1} \frac{\Delta H_v}{R}\, d\left(\frac{1}{T}\right) \ ; \ \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{241}$$

În cazul topirii unei substanţe solide cristaline se obţine în mod asemănător conform relaţiei (239) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T(V^L - V^s)} \tag{242}$$

unde ΔH_t este căldura molară de topire şi T temperatura de topire. Panta curbei de topire are acelaşi semn ca şi diferenţa $\Delta V = V^L - V^s$. Panta curbei de topire este pozitivă dacă volumul lichidului este mai mare decît al solidului şi negativă în caz contrar (apă, bismut, antimoniu).

Solidele au o presiune de vapori care variază cu temperatura. Cantitatea de căldură absorbită pentru a transforma un mol de substanţă solidă în vapori se numeşte entalpie molară de sublimare ΔH_s. Între ΔH_t, ΔH_v şi ΔH_s există relaţia :

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \tag{243}$$

Variaţia presiunii de vapori a solidului cu temperatura este dată de o formulă analogă cu cele de mai sus :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T(V^V - V^s)} \tag{244}$$

Relaţia (244) se poate integra ca şi relaţia (240).

Presiunea de vapori a unor substanțe solide la punctul triplu depășește presiunea atmosferică (de exemplu CO_2). Aceste substanțe nu pot fi topite la presiunea atmosferică deoarece ele sublimează.

Izobara și izocora de reacție a lui J. H. van't Hoff. Derivata în raport cu temperatura a entalpiei libere normale (T oarecare, presiunea 1 atm), relația (223) conduce la expresia

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \tag{245}$$

Înmulțind în ambii membrii cu T și înlocuind $-RT \ln K_p$ cu ΔG^* se obține :

$$T\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = \Delta G^* - RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \tag{246}$$

Această relație comparată cu relația J. W. Gibbs - H. von Helmholtz scrisă pentru starea normală :

$$\Delta G^* = \Delta H^* + T\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p \tag{247}$$

conduce prin identificarea termenilor la expresia :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d} T} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \tag{248}$$

Această expresie cunoscută sub numele de izobara de reacție a lui J. H. van 't Hoff, scoate în evidență influența temperaturii asupra constantei de echilibru.

Deoarece la gaze reale influența presiunii asupra entalpiei de reacție ΔH este neglijabilă se poate înlocui mai sus ΔH^* (entalpia de reacție pentru produși și reactanți la 1 atm) cu ΔH și expresia (248) devine :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d} T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{249}$$

Prin logaritmarea relației $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ se obține :

$$\ln K_p = \ln K_c + \Delta n \ln K + \Delta\ n \ln T \tag{250}$$

Această relație derivată în raport cu T și înlocuită în ecuația (249) se obține :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_c}{\mathrm{d} T} = \frac{\Delta H - \Delta n\, RT}{RT^2} \tag{251}$$

sau

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{252}$$

Această expresie este cunoscută sub numele de izocora de reacţie a lui J. H. van't Hoff.

Ecuaţiile lui J. H. van t'Hoff prevăd variaţia constantei de echilibru cu temperatura analog principiului lui H. Le Chatelier.

Integrala ecuaţiei lui J. H. van't Hoff între două limite ale temperaturii T_1 şi T_2 în care nu variază entalpia de reacţie duce la expresia:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} \, dT = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \tag{253}$$

Cînd entalpia de reacţie ΔH nu mai este constantă se utilizează legea lui G. R. Kirchhoff (102) şi ecuaţia lui J. H. van't Hoff devine:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2}\int_0^{T_1} \Delta C_p \, dT \tag{254}$$

care prin integrare între T_1 şi T_2 devine:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}\int_0^{T_1} \Delta C_p \, dT \tag{255}$$

Dacă C_p este dat de o relaţie sub forma unei serii de puteri ale temperaturii:

$$C_p = a + bT + cT^2 \tag{256}$$

expresia (255) devine:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{a}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{b}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{c}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \cdots \tag{257}$$

unde prin ΔH_0 nu se înţelege entalpia de reacţie la 0°K. Cu relaţia (257) se poate calcula constanta de echilibru la o temperatură anumită dacă i-se cunoaşte constanta de echilibru la o altă temperatură şi entalpia de reacţie la zero absolut. Aceasta se poate calcula din ecuaţia lui G. R. Kirchhoff.

Pentru exemplificare se consideră formarea gazului de apă:

$$C_{(s)} + H_2O_{(v)} \rightleftarrows CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta U = -10{,}00 \text{ kcal/mol}$$

Se cunoaşte $K_{1000\,°K} = 3{,}26$. Să se calculeze $K_{800\,°K}$. Aplicînd formula :

$$\lg \frac{K_{c.2}}{K_{c.1}} = -\frac{\Delta U}{2{,}303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] = \frac{\Delta U}{4{,}576} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

se obţine :

$$\lg 3{,}26 = \lg K_{800\,°K} - \frac{10\,000}{4{,}576} \cdot \frac{1000 - 800}{1000.800}$$

sau

$$\lg K_{800\,°K} = \lg 3{,}26 + \frac{10000}{4.576} \cdot \frac{1000 - 800}{1000 - 800} = 1{,}059$$

de unde

$$K_{800\,°K} = 11{,}46$$

Efectuînd un calcul analog pentru temperatura de 1200°K se obţine :

$$\lg K_{1200\,°K} = \lg 3{,}26 + \frac{10000}{4{,}576} \cdot \frac{1000 - 1200}{1200.1000} = 0{,}149 \text{ de unde } K_{1200\,°K} = 1{,}41$$

Se poate trage concluzia că pe măsură ce creşte temperatura constanta de echilibru scade, ceea ce se putea prevedea şi pe baza relaţiei (252).

Sisteme cu dizolvat necristalizabil. *Crioscopie.* Condiţia de echilibru termodinamic a acestor sisteme este ca potenţialul chimic al dizolvantului în cele două faze să fie egal :

$$d\mu^S = d\mu^L$$

unde S reprezintă solid şi L reprezintă lichid. Se poate scrie :

$$d\mu^S = V^S\, dp - S^S\, dT \tag{258}$$

şi

$$d\mu^L = \overline{V}^L\, dp - \overline{S}^L\, dT + RT\, d\ln x_s \tag{259}$$

Diferenţa între relaţiile (259) şi (258) este :

$$(\overline{V}^L - V^S)\, dp - (\overline{S}^L - S^S)\, dT + RT\, d\ln x_s = 0 \tag{260}$$

şi pentru presiune constantă $dp = 0$ se obţine :

$$(\overline{S}^L - S^s)\, dT - RT\, d\ln x_s = 0 \tag{261}$$

Introducînd noţiunea de molalitate b (număr de moli n_d dizolvaţi în 1000 g dizolvant) se poate scrie pentru soluţii diluate :

$$x_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} \approx \frac{n_d}{n_s} = \frac{M_s n_d}{m_s} = \frac{M_s b_d}{1000} \text{ şi } dx_d = \frac{M_s db_d}{1000} \tag{262}$$

unde M_S este masa moleculară şi m_s masa totală a dizolvantului. Se ţine seama că la diluţie mare şi la echilibru există relaţia

$$\overline{S}^L - S^S = \frac{\Delta H_t}{T} \tag{263}$$

unde ΔH_t este căldura molară de topire a dizolvantului. Avînd în vedere că $x_d \ll x_s$ şi $x_d \ll 1$ şi $x_s = 1 - x_d$, se poate scrie

$$\mathrm{d} \ln x_s = \frac{\mathrm{d}(1 - x_d)}{1 - x_d} = - \frac{\mathrm{d}x_d}{1 - x_d} = \mathrm{d}x_d \tag{264}$$

Cu aceste relaţii se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s R T^2}{1000\, \Delta H_t} \tag{265}$$

T este temperatura de topire a soluţiei care este funcţie de x_d deci b_d. La limită $b_d \to 0$, $T \to T_t$ a dizolvantului. Limita ia o valoare constantă :

$$\lim \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s R T_t^2}{1000\, \Delta H_t} = E_c \tag{266}$$

unde ΔH_t este căldura latentă molară de topire a dizolvantului pur. Integrînd relaţia (265) se obţine :

$$\Delta T_t = E_c b_d \tag{267}$$

unde E_c este constanta crioscopică. Valoarea concentraţiei molale b_d a dizolvantului este :

$$b_d = \frac{1000}{M_d} \cdot \frac{m_d}{m_s}$$

Soluţii cu dizolvant nevolatil. *Ebulioscopie.* Scriind potenţialele chimice ale dizolvantului în faza gazoasă şi cea lichidă se obţine

$$\mathrm{d}\mu^L = \overline{V}^L \mathrm{d}p - \overline{S}^L \mathrm{d}T + RT \,\mathrm{d} \ln x_s \tag{268}$$

şi

$$\mathrm{d}\mu^V = V^V \mathrm{d}p - S^V \mathrm{d}T \tag{269}$$

unde V exponent reprezintă vapori şi L exponent reprezintă lichid.

La echilibru se obţine :

$$(V^V - \overline{V}^L)\, \mathrm{d}p - (S^V - \overline{S}^L)\, \mathrm{d}T - RT \,\mathrm{d} \ln x_s = 0 \tag{270}$$

La presiune constantă, $\mathrm{d}p = 0$ şi relaţia (270) devine :

$$(S^V - \overline{S}^L)\, \mathrm{d}T = RT \,\mathrm{d} \ln x_s \tag{271}$$

La echilibru și diluție mare: $S^V - \overline{S}^L = \dfrac{\Delta H_v}{T}$, relație cu care ecuația (271) se scrie: $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x_d} = \dfrac{RT^2}{\Delta H_v}$ și utilizînd noțiunea de molalitate se obține:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s R T_f^2}{1000\,\Delta H_v}$$

unde T_f este temperatura de fierbere și ΔH_v căldura molară de vaporizare a dizolvantului. Integrînd ultima relație se obține:

$$\Delta T_f = E_e\, b_d$$

unde E_e este constanta ebulioscopică.

Ținînd seama că $b_d = 1000\,\dfrac{n_d}{m_s} = 1000\,\dfrac{m_d}{m_s M_d}$ rezultă:

$$\Delta T_f = 1000\, E_e \frac{m_d}{m_s} \cdot \frac{1}{M_d} \tag{272}$$

Relațiile (272) și (267) servesc în mod frecvent la determinarea masei moleculare, crioscopic și ebulioscopic, prin metoda E. Beckmann.

Sisteme cu dizolvant necristalizabil. *Echilibre de solubilitate.* Potențialul chimic al fazei solide este cel al unei substanțe pure:

$$\mathrm{d}\mu^S = V^S \mathrm{d}p - S^S \mathrm{d}T \tag{273}$$

Potențialul chimic al dizolvantului din soluție depinde de fracția molară a dizolvantului:

$$\mathrm{d}\mu^L = \overline{V}^L\,\mathrm{d}p - \overline{S}^L\,\mathrm{d}T + RT\,\mathrm{d}\ln x_d^L \tag{274}$$

unde exponenții S și L reprezintă solid și respectiv lichid iar indicele d dizolvat.

La echilibru se poate scrie relația:

$$(\overline{V}^L - V^S)\,\mathrm{d}p - (\overline{S}^L - S^S)\,\mathrm{d}T + RT\,\mathrm{d}\ln x_d^L = 0 \tag{275}$$

Dacă $\mathrm{d}p = \mathrm{d}T = 0$, rezultă:

$$RT\,\mathrm{d}\ln x_d^L = 0,\ \text{sau}\ x_d^L = \text{const} \tag{276}$$

La temperatură și presiune date, concentrația de saturație a dizolvatului (solubilitatea) este o constantă.

Fracția morală a dizolvatului x_d^L (solubilitatea) variază cu temperatura. În acest caz $\mathrm{d}p = 0$ și relația (275) devine:

$$\mathrm{d}\ln x_d^L = (\overline{S}^L - S^S)\,\mathrm{d}T/RT \tag{277}$$

Întrucît $\Delta H_d = T(\bar{S}_d^L - S_d^s)$ este căldura latentă molară de dizolvare, se obţine o relaţie de tipul ecuaţiei B.P.E. Clapeyron-R. Clausius, folosită la p. 584 :

$$\mathrm{d} \ln x_d^L = \Delta H_d \, \mathrm{d}T / RT^2 \tag{278}$$

Calculul termodinamic al presiunii osmotice. Presiunea care trebuie exercitată asupra unei soluţii pentru a menţine echilibrul dintre o soluţie şi un dizolvant despărţită printr-o membrană semipermeabilă se numeşte *presiune osmotică* (v. p. 618).

Legea lui J. H. van't Hoff se poate găsi scriind condiţia de echilibru dintre dizolvantul pur şi cel din soluţie :

$$\mathrm{d}\mu_S^L = V^L \, \mathrm{d}p - S^L \, \mathrm{d}T \tag{279}$$

$$\mathrm{d}\mu_{S,S}^L = V^L \, \mathrm{d}p - S^L \, \mathrm{d}T + RT \, \mathrm{d} \ln x_S \tag{280}$$

unde indicele S reprezintă dizolvant şi S, S reprezintă dizolvant în soluţie

Diferenţa :

$$\Delta\mu_S = \mathrm{d}\mu_S^L - \mathrm{d}\mu_{S,S}^L = -RT \, \mathrm{d} \ln \, x_S \tag{281}$$

care apare din faptul că are loc în procesul osmozei prin membrană, o diluare a dizolvantului din soluţie, dă naştere presiunii osmotice. Potenţialul chimic scade prin diluarea dizolvantului. Acestui efect se opune un efect contrar de creştere a potenţialului chimic $\mathrm{d}\mu_{S,S}^L$ din soluţie cînd deasupra acesteia se exercită un exces de presiune π faţă de presiunea exterioară p. Variaţia potenţialului $\Delta\mu$ care determină presiunea osmotică π se obţine, la temperatură şi compoziţie constantă, pornind de la relaţia :

$$\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial p}\right)_{T,d} = \overline{V}_S \quad \text{sau } \mathrm{d}\mu_S = \overline{V}_S \, \mathrm{d}p \tag{282}$$

În condiţiile în care volumul parţial molar al dizolvantului este constant se poate scrie :

$$\int_p^{p+\pi} \mathrm{d}\mu_S = \Delta\mu_S = \int_p^{p+\pi} \overline{V}_S \, \mathrm{d}p = \pi \overline{V}_s \tag{283}$$

La echilibru $\mathrm{d}\mu_S^L = \mathrm{d}\mu_{S,S}^L$ şi cele două efecte sînt de asemenea egale :

$$\pi \overline{V}_S = - RT \ln \, x_S \tag{284}$$

După înlocuirea fracţiei molare x_S cu $1 - x_d$ (indicele d reprezintă dizolvat), dezvoltarea logaritmului în serie de puteri şi neglijarea termenilor superiori şi considerînd soluţii diluate pentru care $\overline{V}_S = V_S$ se obţine :

$$\pi = \frac{RT}{V_S} \cdot x_d \tag{285}$$

Fracţia molară a dizolvatului este:

$$x_d = \frac{n_d}{n_s + n_d} \approx \frac{n_d}{n_S} \tag{286}$$

deoarece $n_S \gg n_d$. Înlocuind $n_S V_S = v_S$ se poate scrie:

$$\pi = \frac{n_d}{v_S} RT \tag{287}$$

sau

$$\pi = cRT. \tag{288}$$

Aceasta este legea lui **J. H.** van't Hoff.

16

STAREA LICHIDĂ

În gaze există o dezordine care justifică aplicabilitatea statisticii, în solide există poziţii medii care justifică o teorie dinamică. Lichidele ocupă un caz intermediar. Razele X relevă existenţa unei pseudoaranjări intermoleculare în lichide, fără a se cunoaşte dacă este vorba de un fenomen mediu, fără o grupare definită sau de edificii microcristaline care se distrug şi se refac continuu. H. E y r i n g (1936—1937) consideră lichidele ca molecule enorme, cristaline, în continuă schimbare, în reţeaua cărora există găuri în care moleculele cristaline se pot cufunda şi reface din nou. Energia potenţială a particulelor este mai mică decît energia cinetică a agitaţiei termice şi de aceea lichidele au volum propriu determinat.

Pe măsură ce scade temperatura, mobilitatea particulelor unui lichid scade şi forţele de coeziune care nu depind de temperatură permit ordonarea în reţea.

Este posibil ca printr-o subrăcire înaintată, mobilitatea să scadă atît de mult şi forţele de coeziune să fie atît de puternice, încît să nu mai permită aranjarea în vederea formării cristalului. Se formează o sticlă. În sticle, între doi atomi se exercită aceleaşi legături ca şi în cristalele respective, cu deosebire că prezintă multe neregularităţi în reţea, deoarece în ele a ,,îngheţat'' dezordinea din topitură.

Teoria lichidelor omogene explică proprietăţile sticlelor alături de teoria reţelelor cvasicristaline omogene sau eterogene, teoria structurii cristalitice etc. Lichidele, deşi posedă forţe de coeziune suficient de puternice pentru a le menţine în formă condensată, totuşi aceste forţe sînt insuficiente faţă de agitaţia termică pentru a le asigura o formă independentă. La topire şi solidificare nu se observă fenomene ritice ca la tranziţia lichid-gaz.

Faptul că substanţele amorfe suferă deformări arată analogia acestei stări cu lichidele. Corpurile amorfe au caracterul unor lichide suprarăcite.

Forţele care se exercită între moleculele unui lichid. Faptul că ecuaţia van der Waals este totuşi utilizabilă la lichide reflectă că forţele care se exercită între molecule, neglijate la deducerea ecuaţiei, au o rază de acţiune mică. În această ecuaţie, D. J. J. v a n L a a r introduce o co-

recţie de volum $b = \frac{b_0}{1 + CV}$, obţinînd o ecuaţie cu trei constante. G. Tammann foloseşte o ecuaţie de tipul:

$$(P + a')(V - b') = c'T \tag{1}$$

unde a', b' şi c' sînt constante.

Nu există o ecuaţie care să descrie corect comportarea lichidelor în orice împrejurare (tabelul 130).

Tabelul 130. **Volumul molar al alcoolului etilic la 20°C calculat cu ecuaţia van der Waals (W), Tammann (T) şi van Laar (L)**

P, atm	V_{exp} cm³	W $a = 2{,}59 \cdot 10^7$ $b = b82$	T $a' = 2\,729$ $b' = 69{,}94$ $c' = 307{,}0$	L $a = 2{,}59 \cdot 10^7$ $b = \frac{362}{17\,297\ V}$
1	104,0	92,0	102,2	104,0
500	97,5	89,5	95,4	97,0
2 000	88,8	86,6	88,7	88,0
3 867	83,4	85,2	83,5	82,6
7 733	77,0	84,9	78,4	76,5
11 600	72,4	83,4	76,2	72,4

O imagine asupra forţelor care se exercită între moleculele lichidului se poate obţine prin calculul presiunii interne. Se ştie că la comprimarea lichidelor, în afară de lucrul mecanic de volum exterior, trebuie să se efectueze un lucru împotriva forţelor interne. Din ecuaţia van der Waals, acesta este a/V^2, iar din ecuaţia lui Tammann acesta este a'. Cu alte cuvinte, presiunea internă este egală cu presiunea de coeziune. În realitate, din presiunea de coeziune trebuie scăzută presiunea de repulsie (internă) care tinde să îndepărteze moleculele şi care creşte cu presiunea exterioară, ajungînd să depăşească pe cea de coeziune.

Hidrogenul, gaz real, se comportă ca şi eterul etilic, cu deosebirea că la presiuni mici exterioare, presiunea sa internă este mult mai mică, ceea ce explică de ce hidrogenul este gaz şi eterul este un lichid (tabelul 131).

În lichid, mişcările de rotaţie, vibraţie şi chiar de translaţie sînt mult mai frecvente decît în solid şi mai puţin pronunţate decît în gaze.

H. Eyring (1936–1937) şi I. I. Frenkel pornind de la asemănările structurale între solide şi lichide presupun că posibilităţile mari de mişcare în lichide sînt datorite unor goluri mult mai mari decît golurile care se întîlnesc în solide. În aceste goluri se cufundă şi se ridică continuu moleculele dizolvantului şi se intercalează moleculele corpurilor dizolvate.

Tensiunea superficială a lichidelor. O moleculă din interiorul unui lichid este înconjurată simetric de alte molecule. O moleculă de la suprafaţa lichidului este solicitată mai mult de moleculele din lichid decît de

cele din gazul învecinat care sînt în număr mai mic. Ca urmare a atracţiei spre interior, suprafaţa unui lichid tinde să se micşoreze, cauză pentru care bulele de lichid sau de gaz au suprafaţa sferică. Originea acestei

Tabelul 131. **Presiunea de coeziune (van der Waals) şi cea internă pentru eter etilic şi hidrogen, la 25°C**

Presiunea exterioară atm	Presiunea eterului etilic atm		Presiunea internă a hidrogenului atm
	internă	de coeziune	
200	2 790	2 550	9
400	2 860	2 670	16
800	2 840	2 880	— 8
1 500	2 670	3 160	—143
2 000	2 530	3 320	—184
2 800	2 280	3 520	—578
7 260	40	4 310	—
9 190	—1 590	4 600	—
11 134	—4 380	4 860	—

atracţii sînt forţele van der Waals intermoleculare. Forţa care tinde să micşoreze suprafaţa se numeşte *tensiune superficială.* Pentru a face să crească suprafaţa lichidului va trebui să se exercite un lucru mecanic asupra moleculelor care îl constituie, măsurat prin relaţia:

$$d\tau = \sigma \, ds \tag{2}$$

unde ds este creşterea suprafeţei, iar σ — tensiunea superficială, este forţa măsurată în dyne, care acţionează pe o porţiune de 1 cm, fiind dirijată tangenţial la suprafaţă. Tensiunea superficială are caracteristicile unei energii libere (v. p. 571) primite de sistem, pentru fiecare unitate de suprafaţă nou creată. Se măsoară în mod obişnuit tensiunea superficială a lichidului în contact cu aer saturat cu vaporii lichidului cercetat.

R. von Eötvös (1886) a stabilit următoarea regulă: energia liberă superficială ,,molară" scade liniar cu temperatura absolută.

Se consideră că 1 mol ocupă volumul unui cub. Latura acestuia va fi $l = \sqrt[3]{V}$, unde V este volumul molar. Suprafaţa molului va fi $s = (\sqrt[3]{V})^2 = V^{2/3} = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ unde M este masa moleculară şi ρ densitatea. *Energia superficială molară* este produsul între suprafaţa molului şi tensiunea superficială:

$$\sigma_S = \sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \tag{3}$$

Regula Eötvös devine :

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K(T_c - T) \tag{4}$$

sau

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K\,(T_c - \delta - T) \tag{5}$$

unde K este constanta lui Eötvös, δ o constantă, T — temperatura absolută la care se determină σ şi T_c — temperatura la care aceasta devine zero. Temperatura T_c este temperatura critică. Constanta δ se introduce deoarece tensiunea superficială devine zero cu cîteva grade sub temperatura critică.

Constanta K a lui Eötvös trebuie să aibă pentru toate lichidele valoarea $K = 2{,}12$ erg.grd^{-1}.mol$^{2/3}$ şi este aproape independentă de temperatură. Valori mai mici pentru K indică o polimerizare (alcooli, apă, acid formic, acid acetic etc.). Valori mai mari s-au găsit la stearină, palmitină etc., şi s-au interpretat prin forma alungită a moleculelor şi orientarea lor perpendiculară pe suprafaţa lichidului, moleculele oferind o suprafaţă mică suprafeţei lichidului, ceea ce corespunde la energia superficială mică şi K mare.

Parachorul. Pornind de la formulele lui M. Katayama şi S. Sugden (1924) :

$$\sigma\left(\frac{M}{D-d}\right)^{2/3} = K_1\,(1 - \theta) \tag{6}$$

şi

$$\sigma = K_0\,(1 - \theta)^{1,2} \tag{7}$$

analoge cu ale lui Eötvös, unde D este densitatea lichidului şi d a vaporilor, θ este raportul între temperatura absolută şi temperatura critică absolută şi aplicînd logaritmii, se obţine :

$$\lg\sigma + \frac{2}{3}\lg\frac{M}{D-d} = \lg K_1 + \lg(1-\theta);$$

$$\lg\,\sigma = \lg\,K_0 + 1,\,2\,\lg\,(1-\theta)$$

Eliminînd lg $(1 - \theta)$ se obţine :

$$0{,}2\lg\sigma + 0{,}8\lg\frac{M}{D-d} = 1{,}2\lg K_1 - \lg K_0$$

sau

$$\frac{1}{4}\lg\sigma + \lg\frac{M}{D-d} = \lg\,\mathbf{P}$$

sau

$$\sigma^{1/4}\left(\frac{M}{D-d}\right) = \mathbf{P} \tag{8}$$

P se numeşte parachor (*para* şi *choros* = spaţiu pentru a indica volumul comparativ). La temperaturi depărtate de punctul critic d se neglijează. Parachorul este aproape independent de temperatură, fiindcă $\sigma^{1/4}$ variază cu temperatura în acelaşi mod ca D. Parachorul este volumul molar al substanţei la temperatura pentru care $\sigma = 1$ (depărtată de T_c).

Se poate calcula parachorul unei molecule $\mathbf{P}_M$ dintr-o substanţă printr-o formulă aditivă :

$$\mathbf{P}_M = \Sigma\, \mathbf{P}_A + \Sigma\, \lambda \tag{9}$$

Tabelul 132. **Parachorul. Constante atomice şi termeni const:tutivi**

Atomul	$\mathbf{P}_A$	Incremente	λ
C	4,8	C = C	22,5
H	17,1	C = O	22,5
N	12,5	C = S	24,3
O	20,0	N = N	24,5
		C ≡ N	46,6
S	48,2	N = O	24,5
F	25,7	Triciclu	16,7
Cl	54,3	Tetraciclu	11,6
Br	68,0	Pentaciclu	8,5
I	91,0	Hexaciclu	6,9
P	37,7		

unde $\mathbf{P}_A$ este parachorul atomic şi $\Sigma\lambda$ sînt termenii corectivi pentru influenţele constitutive. Cu ajutorul tabelului 132 care conţine parachorul atomic şi termenii constitutivi se poate calcula parachorul unei molecule cu formula de mai sus (9) care se compară cu cel experimental. Pentru HCN, calculul aditiv al parachorului susţine formula $H - C \equiv N$. În acest caz, parachorul teoretic este suma parachorului atomic al carbonului, hidrogenului şi azotului, la care se adaugă un termen de legătură triplă carbon-azot : 4,8 + 12,5 + 17,1 + 46,6 = 81,0, ceea ce este foarte apropiat de valoarea experimentală. O legătură dublă amplifică parachorul cu circa 23,2 pe cînd una triplă cu circa 46,6. Pentru CO parachorul observat este 61,6. Formula $C^- \equiv O^+$ corespunde unui parachor de 71,4 Formula C = 0 corespunde unui parachor de 48,0. Aceste date arată că ambele structuri contribuie la rezonanţă, iar cea cu legătură triplă predomină. Parachorul serveşte deci la determinarea structurii.

Tensiunea interfacială. Două lichide nemiscibile, în contact, printr-o suprafaţă de separaţie, au fiecare tensiunea lor superficială mai mică decît

dacă un lichid ar fi înlocuit cu vaporii celuilalt. Această tensiune mai mică, din cauza disimetriei moleculare mai mici se numeşte *tensiune interfacială*. Lucrul cerut pentru mărirea suprafeţei de separaţie între două lichide nemiscibile sau parţial miscibile se numeşte *energie interfacială* (tensiune interfacială) şi se exprimă în dyne pe centimetru. Moleculele din cele două

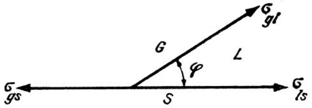


Fig. 263

Tabelul 133. **Variaţia tensiunii interfaciale a uleiului de măsline cu pH-ul**

pH-ul mediului	dyn. cm^{-1}
3	14,7
4	14,7
5	14,1
6	11,9
7	9,8
8	6,0
8,6	3,4

lichide interacţionează, atrăgîndu-se. Direcţia acestei atracţii este contrară celei care reprezintă atracţia moleculelor de la suprafaţă ale unui lichid de către cele din interior. Între apă şi alcoolii insolubili, forţele de atracţie sînt mari, tensiunile interfaciale mici (10—15 dyn/cm). Între apă şi parafină lichidă, grăsimi, materiale plastice, forţele de atracţie moleculară sînt slabe şi tensiunea interfacială creşte (50—60 dyn/cm).

Tensiunea interfacială a unei grăsimi saponificabile scade în contact cu un mediu de pH variabil (R. C. Hartley şi Peters). Tensiunea interfacială a uleiului de măsline la 20°C, este dată în tabelul 133. În mediu alcalin, saponificarea începe, săpunul rămîne absorbit la suprafaţa grăsimii şi îi scade tensiunea interfacială pînă în punctul în care ea se dispersează uşor în apa alcalinizată, emulsionîndu-se.

Fenomene de contact între lichide şi solide. *Udare şi capilaritate.* O picătură de lichid se întinde (udă, umectează) pe o suprafaţă solidă pînă la o limită numită perimetru de umectare.

Pe perimetrul de umectare a unei suprafeţe solide de către o picătură de lichid (fig. 263) acţionează trei tensiuni superficiale interfazice σ_{gl} dintre gaz şi lichid σ_{ls} dintre lichid şi solid şi σ_{sg} dintre solid şi gaz. Unghiul φ se numeşte unghi de racord. La echilibru între aceste forţe care se compun vectorial există relaţia:

$$\sigma_{gl} \cos \varphi + \sigma_{ls} = \sigma_{sg} \quad (10)$$

sau

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} = -\frac{\sigma_a}{\sigma} \quad (11)$$

Aceasta este relaţia lui P. S. Laplace în care s-a notat cu σ_a tensiunea de adeziune şi σ tensiunea superficială a lichidului. Pentru suprafeţe liofile $\varphi < 90°$ şi $\sigma_a < 0$, iar pentru cele liofobe $\varphi > 90°$ şi $\sigma_a > 0$.

Cînd suprafaţa dintre faza lichidă L şi cea solidă S (fig. 263) scade cu un centimetru pătrat, interfeţele dintre gaz şi solid şi dintre gaz şi lichid cresc cu cîte un centimetru pătrat şi se execută un lucru de adeziune:

$$L_{ls} = \sigma_{gs} + \sigma_{gl} - \sigma_{ls} \qquad (12)$$

Aceasta este ecuaţia lui A. D u p r é (1969). Acest lucru este o măsură a energiei necesare pentru a separa solidul de lichid.

La contactul între un lichid şi un solid apar forţe de interacţiune între moleculele substanţelor respective. Cînd forţele de interacţiune dintre moleculele lichidului sînt mai mari decît cele dintre moleculele lichidului şi solidului se spune că lichidul nu udă solidul. Cînd forţele de interacţiune dintre moleculele lichidului sînt mai mici decît cele dintre ale lichidului şi solidului, atunci corpul solid este udat de cel lichid. Astfel, mercurul nu udă sticla, dar udă (se întinde) o suprafaţă curată de fier metalic.

J. J u r i n (1718) a descoperit legile care determină înălţimea la care se ridică lichidele în tuburi înguste. Lichidele formează în tuburi capilare suprafeţe curbe, numite meniscuri. Meniscul este concav (fig. 264, *a*) cînd lichidul udă pereţii şi convex cînd nu-i udă (fig. 264, *b*). Ascensiunea capilară se datoreşte tensiunii de adeziune.

În procesul de ascensiune capilară, la echilibru, greutatea coloanei de lichid mg (masa înmulţită cu acceleraţia terestră) este compensată de forţa ascensională, egală cu tensiunea de adeziune înmulţită cu perimetrul tubului: $\sigma_a \cdot 2\pi r$. Exprimînd masa m prin densitatea ρ şi volumul lichidului ridicat la înălţimea h rezultă:

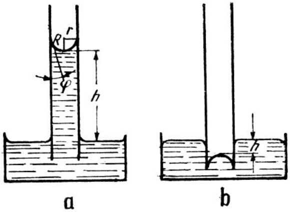


Fig. 264

$$2\pi r \sigma_a \cos\varphi = \rho h \pi r^2 g \qquad (13)$$

sau

$$h = \frac{2\sigma_a \cos\varphi}{r\rho g} \qquad (14)$$

Pătrunderea apei în sol, acţiunea fitilurilor, absorbţia apei de către vata hidrofilă se bazează pe fenomenele de capilaritate. În fenomenul flotaţiei lichidul udă mineralul şi nu udă sterilul ce trebuie separat.

Viscozitatea lichidelor pure. Viscozitatea caracterizează frecarea internă a lichidelor. Pentru caracterizarea acesteia se introduce coeficientul de viscozitate (viscozitatea) η care reprezintă forța de frecare ce se exercită între două straturi paralele în deplasare relativă și pe unitate de suprafață, cînd gradientul de viteză este egal cu unitatea.

Dacă două straturi de lichid se mişcă cu viteze diferite în aceeași direcție, se naște o forță de frecare care după I. Newton este dată de expresia:

$$F_f = -\eta s \frac{dv}{dx} \tag{15}$$

unde η este coeficientul de viscozitate sau coeficientul de frecare internă, s — suprafața straturilor în contact, iar $\frac{dv}{dx}$ — variația vitezei după o direcție perpendiculară pe direcția mişcării straturilor. Pentru a imprima unei suprafețe de lichid s o viteză relativă v față de altă suprafață situată la distanța x va trebui să se aplice o forță P egală și de semn contrar cu rezistența de frecare care va avea expresia:

$$P = \eta s \frac{v}{x}$$

de unde:

$$\eta = P \frac{1}{v} \frac{x}{s} \tag{16}$$

Făcînd $P = 1$ dyn, $s = 1$ cm^2 și $x = 1$ cm se obține:

$$\eta = \frac{1}{v}$$

Deci, coeficientul de frecare internă sau viscozitatea reprezintă inversul vitezei pe care o suprafață 1 cm^2 o capătă față de un strat de lichid la distanța de 1 cm, cînd asupra lui acționează o forță de 1 dyn. Unitatea C.G.S. de viscozitate este poise-ul (J. L. M. Poiseuille 1842—1846).

Viscozitatea se determină cu formula lui Poiseuille.

Pentru menținerea curgerii unui lichid într-un tub, adică pentru învingerea viscozității este necesară o diferență de presiune ΔP pe o porțiune de lungime l.

Se consideră în lichid un cilindru paralel cu axa tubului, avînd raza r și grosimea dr. Pe acest cilindru acționează forța de presiune $\pi r^2 \Delta P$, care se exercită asupra secțiunii și forța datorită frecării interne, care se

exercită asupra suprafeţei laterale $2\pi rl$ a cilindrului. Ţinînd seamă de legea lui Newton, se obţine:

$$-\pi r^2 \Delta P = 2\pi r\, l\, \eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} \tag{17}$$

Prin integrarea acestei ecuaţii rezultă:

$$v = -\frac{\Delta P}{4\eta l} r^2 + C \tag{18}$$

Constanta de integrare C se determină din condiţia limită $v = 0$ la peretele tubului ($r = R$). Ecuaţia (18) devine:

$$v = \frac{\Delta P}{4\,\eta l}(R^2 - r^2) \tag{19}$$

Viteza medie de curgere se obţine integrînd relaţia (19) pe întreaga secţiune a tubului. Secţiunea inelului cilindric elementar este $2\pi r \mathrm{d}r$. Rezultă în acest fel debitul volumetric V, raportat la întregul tub:

$$V = \int_0^R \frac{\Delta P}{4\,\eta l}(R^2 - r^2)\, 2\pi r\, \mathrm{d}r = \frac{\pi \Delta P}{8\eta l} R^4 \tag{20}$$

Aceasta este legea lui J. L. M. Poiseuille (1844). Volumul V este cantitatea de lichid scursă în unitatea de timp. Pentru volumul de lichid scurs în timpul t se înmulţeşte relaţia (20) cu timpul.

Se măsoară timpii de scurgere t_1 şi t_2 a aceluiaşi volum v din două lichide de viscozităţi η_1 şi η_2. Pe baza relaţiei (20) se poate scrie egalitatea rapoartelor:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \tag{21}$$

unde ρ este densitatea. Cunoscîndu-se viscozitatea unui lichid se poate calcula a celuilalt.

Viscozitatea se determină de obicei cu viscozimetrul Ostwald.

Formula lui Poiseuille este aplicabilă pentru scurgeri „laminare". Pentru viteze de scurgere mari, cu tuburi largi şi lichide puţin vîscoase, scurgerea devine „turbulentă".

Pentru măsurarea viscozităţii se mai poate folosi legea lui G. G. S t o k e s (1850), conform căreia o sferă de rază r care traversează cu viteza v un fluid cu viscozitatea η învinge o forţă datorită viscozităţii dată de expresia:

$$f = 6\pi r \eta v \tag{22}$$

Sub influenţa gravitaţiei, sfera cade cu o forţă $\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho') g$, unde ρ este densitatea sferei şi ρ' a fluidului prin care cade. Conform relaţiei (22) forţa datorită viscozităţii creşte cu viteza şi devine constantă cînd aceasta este egală cu forţa de cădere sub acţiunea gravitaţiei:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho') g = 6\pi r \eta v$$

sau

$$v = \frac{2gr^2 (\rho - \rho')}{9\eta} \tag{23}$$

Viscozimetrele bazate pe căderea unei bile printr-un lichid se numesc viscozimetre Höppler.

Viscozitatea lichidelor scade cu creşterea temperaturii. Scăderea este deosebit de marcată la apă şi la lichidele asociate. De asemenea, viscozitatea creşte cu presiunea. Viscozitatea lichidelor creşte, în general cu masa moleculară.

Presiunea de vapori a lichidelor. Moleculele unui lichid sînt animate de o mişcare continuă şi fiindcă lichidele au o suprafaţă deschisă, există totdeauna posibilitatea ca acestea să pătrundă în spaţiul de deasupra lichidului. Dacă acest spaţiu este limitat, pe măsură ce se acumulează moleculele în faza gazoasă, creşte posibilitatea ca unele dintre ele să se întoarcă în lichid. Condiţia de echilibru se atinge, la orice temperatură, cînd numărul de molecule care se evaporă este egal cu al celor care se condensează, în unitatea de timp.

Presiunea la care poate coexista lichidul şi vaporii în echilibru se numeşte *presiune de vapori a lichidului* la temperatura dată. Într-un spaţiu închis, echilibrul se atinge uşor. În spaţiu deschis, tot lichidul se evaporă.

Vaporii care au cea mai mare presiune la o anumită temperatură, la care echilibrul este atins, se numesc vapori saturanţi. Numai vaporii saturanţi se pot transforma în lichid (izoterm). În prezenţa vaporilor nesaturanţi nu poate exista lichid. Acesta se evaporă treptat.

Presiunea de vapori a lichidelor este independentă de cantitatea de lichid sau de spaţiul ocupat de vapori. Numărul moleculelor care părăsesc suprafaţa unui lichid este proporţional cu aceasta, iar al moleculelor ce trec din vapori în lichid este proporţional cu suprafaţa lichidului şi cu presiunea de vapori. La echilibru, numărul de molecule pe centimetru cub este mai mare în faza lichidă decît în cea gazoasă, discordanţă care dispare cu cît se apropie de temperatura critică, ceea ce se explică prin faptul că moleculele, pentru a ieşi din lichid, trebuie să învingă forţa de coeziune rezultată din atracţia cu alte molecule. Dacă n_v şi n_L reprezintă numărul de moli pe unitatea de volum în faza de vapori şi respectiv lichidă, atunci,

ţinînd seamă de statistica lui J. C. Maxwell şi L. Boltzmann, se scrie:

$$\frac{n_v}{n_L} = \frac{e^{-\varepsilon_v/kT}}{e^{-\varepsilon_L/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} = e^{-\Delta E/RT} = e^{-\Delta H_v/RT} \tag{24}$$

unde ΔH_v este diferenţa energiilor potenţiale pe mol. Raportul n_v/n_L variază cu temperatura. Aplicînd logaritmii se obţine:

$$\ln \frac{n_v}{n_L} = -\frac{\Delta H_v}{RT} \tag{25}$$

Deoarece coeficientul de dilataţie al lichidului este mic în raport cu al gazului, n_L poate fi considerat independent de temperatură şi diferenţiind în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{d \ln n_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \tag{26}$$

Pentru 1 l de gaz, $1/n_v$ este volumul molar V şi RT/P este egal cu V, unde P este presiunea vaporilor şi logaritmînd ecuaţia $n_v = \frac{P}{RT}$ se obţine:

$$\ln n_v = \ln P - \ln RT \tag{27}$$

Relaţia (26) devine:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v + RT}{RT^2} = \frac{\Delta H_{v,tot.}}{RT^2} \tag{28}$$

unde $\Delta H_{v,tot.}$ este căldura latentă totală de vaporizare a unui gaz ideal.

Aceasta este ecuaţia lui B. P. E. Clapeyron (1834)-R. Clausius (1850).

Integrînd se obţine:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{v,tot.}}{RT} + C \quad \text{sau} \quad \lg P = B - \frac{A}{T} \tag{29}$$

Constantele A şi B sînt caracteristice pentru o substanţă dată. Deci lg P este o dreaptă, ceea ce este valabil numai pentru un domeniu restrîns din cauza variaţiei lui $\Delta H_{v,tot.}$ cu temperatura. Aici presiunea vaporilor variază cu temperatura (tabelul 134).

Căldura latentă de vaporizare depinde de temperatura respectivă. Ea este egală cu cantitatea de căldură exprimată în calorii, necesară la vaporizarea unui gram de substanţă. Această cantitate de căldură se con-

sumă pentru a învinge forțele de atracție (coeziune) dintre molecule și pentru mărirea energiei de vibrație a moleculelor. Întrucît această căldură absorbită nu produce o urcare a temperaturii, ea se numește căldură latentă de vaporizare (tabelul 135). Apa are o căldură de vaporizare foarte mare. Aceasta se explică prin faptul că moleculele ei sînt asociate prin legături de hidrogen, spre deosebire de alte lichide, ale căror molecule sînt asociate prin forțe van der Waals, mult mai slabe.

Tabelul 134. **Presiunea de vapori a apei la diferite temperaturi**

t, °C	*P*, mm Hg	*t*, °C	*P*, atm
0	4,6	100	1
10	9,2	120	1,96
20	17,5	150	4,70
30	31,1	200	15,3
40	55,1	250	39,3
60	149,2	300	84,4
80	355,1	350	176,3
100	760,0	374(*t*, *cr*)	217,0

Tabelul 135. **Căldura latentă de vaporizare a unor lichide la punctele de fierbere**

Substanța (lichidă)	$\Delta H_{v.tot.}$ cal/g	Substanța (lichidă)	$\Delta H_{v.tot.}$ cal/g
Hidrogen	100	Apă	538,9
Oxigen	51	Alcool	202
Azot	48	Eter	90
Clor	67	Benzen	94,5
Dioxid de carbon	142	Cloroform	80,0
Mercur	68	Zinc	42,6

Căldura molară de vaporizare Λ este căldura absorbită de un mol de substanță care trece din lichid în vapori ($\Delta H_{v,tot}\, M = \Lambda$). F. Trouton (1884) a stabilit empiric faptul că multe substanțe posedă un raport constant între căldura molară de vaporizare și temperatura absolută de fierbere (constanta lui Trouton):

$$\frac{\Delta H_{v,tot} M}{T_f} = \frac{\Lambda}{T_f} \approx 21{,}5 \text{ cal. grd.}^{-1} \text{ mol.} \qquad (30)$$

Regula se aplică pentru lichide cu puncte de fierbere mai mari decît circa -100°C și masă moleculară de circa 100 și dă indicații asupra fenomenelor de asociație moleculară (tabelul 136).

Substanţele cu punct de fierbere foarte scăzut au constanta lui Trouton foarte mică. Lichidele asociate au constantă mult mai mare. La cele asociate prin legături de hidrogen şi în stare de vapori (acid formic, acid acetic) valoarea este mai mică decît cea normală.

Tabelul 136. **Constanta lui Trouton**

Substanţa	Λ, cal. mol	$T_{p.f.}$, °K	$\frac{\Lambda}{T_f}$
Heliu	24	4,22	5,7
Azot	1 340	77,3	17,3
Acid clorhidric	3 890	188,1	20,7
Amoniac	5 560	239,8	23,4
Benzen	7 350	353	20,8
Alcool etilic	9 550	351,5	27,2
Apă	9 710	373,1	26,0
Acid formic	5 550	374	14,8
Acid acetic	5 830	391,2	14,9
Anilină	10 000	457	21,9
Mercur	14 100	630,4	22,1

Majoritatea lichidelor organice sînt normale şi, în acest caz, regula permite fie determinarea căldurii molare de vaporizare, fie determinarea masei moleculare.

G. M. Guldberg (1890) a arătat că raportul între temperatura absolută de fierbere şi temperatura absolută critică este egal cu 2/3 (regula lui Guldberg).

G. G. Longinescu a arătat că între temperaturile de fierbere T şi T' a două lichide, densităţile lor d şi d' la 20°C şi numărul de atomi din moleculele lor n şi n' există relaţia:

$$\frac{T}{T'} = \frac{d}{d'}\sqrt{\frac{n}{n'}} \quad \text{sau} \quad \frac{T}{d\sqrt{n}} = \frac{T'}{d'\sqrt{n'}} = \text{const.} \tag{31}$$

Formula serveşte la determinarea gradului de asociere al moleculelor.

SOLUŢII

Soluţia este un amestec omogen constituit dintr-o singură fază şi două sau mai multe componente. Prin *componente* se înţelege numărul minim de specii moleculare din care se pot constitui toate fazele sistemului. Pot exista soluţii gazoase, lichide şi solide. Substanţa în exces se numeşte solvent, dizolvant sau mediu de dispersie, pe cînd cea în cantitate mai mică se numeşte solvat, dizolvat, substanţă dizolvată sau dispersată. Ţinînd seama de cele trei stări de agregare există nouă posibilităţi de ames-

tecuri sau sisteme dispersate. Prezintă mare importanță cele în care mediul de dispersie este o fază lichidă.

Proprietățile soluțiilor lichide sînt coligative, adică depind de numărul și nu de natura moleculelor prezente, fapt care le apropie de gaze. Paralelismul gazelor cu soluțiile va interesa în mod special.

Proprietățile soluțiilor depind în primul rînd de mărimea particulelor dispersate. Se numesc *soluții moleculare* cele în care faza dispersată se găsește în stare de diviziune moleculară. Acestea sînt foarte stabile.

Solubilitatea. Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un dizolvant se numește *solubilitate*. Concentrația unei soluții este o mărime ce exprimă cantitatea de substanță dizolvată în raport cu cantitatea de dizolvant. O soluție care conține un mol de substanță la un litru de soluție se numește *molară* și se notează 1 m; există multipli și submultipli ai molarității. Molaritatea este dată de relația:

$$m = \frac{\text{g subst/l}}{\text{M}} \tag{32}$$

Concentrația soluțiilor se mai poate exprima prin numărul de molecule-gram (moli) de substanță dizolvată în 1000 g dizolvant. O astfel de concentrație se numește *molală* sau *molalitate*. Soluțiile *normale* sînt acele care conțin un echivalent gram (val) la un litru de soluție. Concentrația acestor soluții se notează cu n. Normalitatea este dată de relația:

$$n = \frac{p\ \text{g subst/l}}{\text{M}} \tag{33}$$

unde p este valența.

Concentrația unei soluții se mai poate exprima în fracții molare:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} n_i} \tag{34}$$

care reprezintă raportul dintre numărul de moli ai unei componente și numărul total de moli din soluție. De exemplu:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} \tag{35}$$

este fracția molară a substanței n_i. Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților este 1. Concentrația procentuală se exprimă în grame substanță la 100 grame soluție și în volume de substanță dizolvate la 100 ml soluție.

În industrie concentrația se exprimă în grade Baumé. Punctul zero al acestei scări este densitatea apei, iar 10°Bé este o soluție 10% NaCl.

Intervalul se împarte în 10 unităţi şi se extind diviziunile spre exterior. Între gradele Baumé şi densitate, pentru lichide mai grele decît apa şi respectiv mai uşoare, la 15°C, există relaţiile :

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n}\ ; d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + n} \tag{36}$$

n fiind grade Baumé. Gradele Baumé se citesc cu areometrul.

Prin *titrul* unei soluţii se înţelege cantitatea de substanţă, exprimată în grame, conţinută într-un centimetru cub de soluţie şi se notează cu T.

Solubilitatea substanţelor în lichide depinde de natura acestora şi de temperatură. Există o anumită concentraţie maximă pînă la care poate creşte cantitatea de substanţă dizolvată într-un lichid la o temperatură dată. O soluţie în care nu se mai dizolvă o substanţă se numeşte *saturată*. Concentraţia unei soluţii saturate se numeşte *solubilitate*. Solubilitatea variază cu natura substanţei, a dizolvantului şi cu temperatura. Dacă în formula (26) se consideră fracţia molară x_{sat} a substanţei dizolvate la echilibru, adică atunci cînd substanţa nu se mai dizolvă, se poate scrie :

$$\mathrm{d} \ln x_{sat.} = \frac{\Delta H_{d.sat.}}{RT^2}\,\mathrm{d}T = -\frac{\Delta H_{d.sat.}}{R}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{37}$$

unde $\Delta H_{d.sat.}$ este căldura de dizolvare a unei soluţii saturate, considerată independentă de temperatură, ceea ce este valabil pentru soluţii diluate sau pentru substanţe greu solubile la care şi soluţiile saturate sînt suficient de diluate. La diluaţie mare, se poate considera :

$$x_{sat} = \frac{(n_{d.sat.})}{n_s} = V_s\frac{(n_{d.sat.})}{V} = V_s\, c_{sat} \tag{38}$$

unde V este volumul soluţiei $(n_{d.sat.})$ este numărul de moli de dizolvat la saturaţie, n_s numărul de moli ai dizolvantului, V_s — volumul molar al dizolvantului, c_{sat} — concentraţia de saturaţie sau solubilitatea. Rezultă relaţia :

$$\mathrm{d} \ln x_{sat} = \mathrm{d} \ln c_{sat} \tag{39}$$

şi după integrare :

$$\ln c_{sat} = -\frac{\Delta H_{d.sat.}}{R}\cdot\frac{1}{T} + \text{const.} \tag{40}$$

Trecînd la antilogaritm se obţine legea de variaţie a solubilităţii c_{sat} cu temperatura :

$$c_{sat} = B\,\mathrm{e}^{-A/T} \tag{41}$$

unde A şi B sînt constante. Această relaţie este valabilă pentru soluţii ideale. Ea se aplică atunci cînd forţele de coeziune ale dizolvantului sînt de aceeaşi natură şi acelaşi ordin de mărime ca şi forţele de coeziune ale substanţei dizolvate.

În general, căldura de dizolvare depinde de fracţiile molare. De exemplu, cînd se dizolvă un mol de clorură de potasiu într-o cantitate foarte mare de apă la 25°C, căldura absorbită este 4,4 kcal/mol. Dacă se dizolvă aceeaşi cantitate de clorură de potasiu într-o soluţie apoasă aproape saturată de clorură de potasiu, căldura de dizolvare este 3,3 kcal/mol. Substanţele au solubilităţi foarte diferite (fig. 265).

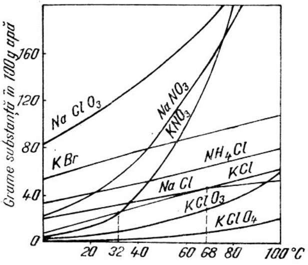


Fig. 265

Soluţiile a căror concentraţie este mai mică decît concentraţia soluţiei saturate se numesc *nesaturate*. Cu totul relative sînt noţiunile de soluţie concentrată şi soluţie diluată.

Procesul de dizolvare este strîns legat de procesul de difuziune. Substanţa solidă din stratul superficial se dizolvă şi, prin difuziune, se răspîndeşte în masa dizolvantului. Urmează să treacă în soluţie un alt strat. Atunci cînd soluţia este saturată, numărul de molecule care se dizolvă este egal cu al celor care se depun pe cristal. Între dizolvant şi substanţa de dizolvat au loc interacţiuni speciale care explică faptul cunoscut că solubilitatea substanţelor este diferită în diferiţi dizolvanţi. O substanţă se dizolvă într-un dizolvant asemănător din punct de vedere chimic cu ea. Coeziunea, adică forţele ce reţin moleculele unele faţă de altele în stare solidă şi în stare lichidă, sînt mari pentru compuşii heteropolari şi mici pentru cei moleculari. Coeziunea se reflectă în solubilitate şi volatilitate.

Compuşii heteropolari sînt solubili în apă. Apa, avînd o constantă dielectrică foarte mare, atracţiile electrostatice sînt mult slăbite. Deci, compuşii heteropolari, sărurile, sînt mult mai solubili în apă decît compuşii homeopolari. La dizolvare se eliberează o cantitate de căldură consumată la ruperea ionilor sau moleculelor de pe suprafaţa cristalului. Fenomenul de grupare a moleculelor dizolvanţilor în jurul particulelor dizolvate se numeşte *solvatare*. Forţele care se stabilesc între ionii sau moleculele cristalului şi dizolvant depind de natura acestora.

Cristalele cu reţele moleculare sînt solubile în dizolvanţi organici. Atît forţele din reţea cît şi forţele de solvatare sînt de tipul van der Waals sau punţi de hidrogen. Fenomenul se aseamănă cu evaporarea unui lichid. Căldura de dizolvare este diferenţa foarte mică între căldura de vapori-

zare şi căldura de solvatare a substanţei. Tot forţe van der Waals se stabilesc cînd se dizolvă un gaz într-un lichid. Dizolvarea hidrogenului şi a oxigenului este determinată de forţele London, chiar în dizolvanţii polari; forţele Debye au o mai mică importanţă (tabelul 137).

Tabelul 137. **Coeficienţii de solubilitate ai gazelor rare**

Gaz	Polarizabilitatea α 10^{-24} cm³	Apă (0°C)	Etanol (15°C)	Ciclohexan (15°C)	Benzen 15°C
He	0,202	0,00955	0,0283	0,0232	0,0174
Ne	0,392	0,0216	0,0402	0,0351	0,0268
Ar	1,629	0,0573	0,256	0,325	0,232
Kr	2,460	0,1105	—	—	—
Xe	4,000	0,2420	—	—	—
Rn	5,419	0,5150	—	—	—
Momentul de dipol, D		1,84	1,70	2,85	0
Polarizabilitatea, α 10^{-21} cm³		1,48	5,29	6,59	10,87

În cristalele cu reţele ionice, ionii sînt puternic reţinuţi de forţe electrostatice. În acest caz este necesar un dizolvant care să dezvolte forţe ion-dipolice puternice spre a smulge ionii din reţea. Apa, de exemplu, dezvoltă astfel de forţe caracterizate prin energiile de hidratare mari (tabelul 138). În cazul amestecului de dioxan şi apă, solubilitatea se bazează pe ruperea unor legături de hidrogen şi formarea altora (la amestecare). Totodată intervin şi alte fenomene.

Apa nu dizolvă cristalele cu reţele moleculare, deoarece legăturile van der Waals din acestea sînt prea slabe pentru a desface legăturile de hidrogen din moleculele de apă.

Cristalele cu reţele atomice nu se dizolvă în nici un dizolvant, deoarece nici unul nu este capabil să rupă legăturile covalente ale acestor reţele. Metalele nu se dizolvă fără transformări chimice în nici un dizolvant. Cînd, totuşi, dizolvarea are loc se petrec transformări chimice. De exemplu, dizolvarea metalelor alcaline în amoniac lichid se datoreşte formării unor combinaţii chimice complexe slabe.

Tabelul 138. **Energii de hidratare ale unor ioni**

Ionul	*E* kcal/mol	Ionul	*E* kcal/mol
H^+	282	Cu^{2+}	407
Li^+	140	Sr^{2+}	382
Na^+	115	Ba^{2+}	345
K^+	94	Al^{3+}	1 150
Rb^+	87	F^-	97
Cs^+	80	Cl^-	64
Be^{2+}	607	Br^-	57
Mg^{2+}	488	I^-	48

Una din proprietăţile lichidelor este miscibilitatea lor. Există lichide care prezintă o miscibilitate completă. Miscibilitatea poate să fie parţială,

incompletă. Lichidele nepolare, rareori nu sînt miscibile la temperatura obişnuită. Sistemul nicotină-apă prezintă o lacună de miscibilitate (C. S. Hudson —1904). Peste 208°C şi sub 60,8°C aceste lichide sînt miscibile în toate proporţiile. Prezintă importanţă punctul critic de solubilitate (punctul de dezamestecare 1 :1) al hidrocarburilor cu anilina (punct de anilină). Anilina, deşi are un moment de dipol, energia sa coezivă este de tip London. Punctul de anilină creşte cu masa moleculară într-o serie omologă. Solubilitatea critică este cea mai joasă pentru hidrocarburile aromatice, şi cea mai ridicată pentru hidrocarburile saturate. Olefinele şi hidrocarburile ciclice saturate au o poziţie intermediară.

Solubilitatea gazelor în lichide. Solubilitatea gazelor în lichide creşte cu presiunea şi scade cînd temperatura creşte. Solubilitatea gazelor în lichide variază în limite largi. Un litru de apă dizolvă circa 1 300 cm³ amoniac la 0°C şi la presiunea de 1 atm, pe cînd 1 cm³ de apă dizolvă numai 0,01 cm³ heliu.

R. Bunsen (1857) a definit coeficientul de absorbţie ca volumul de gaz, redus la 0°C şi 1 atm, dizolvat de un volum de dizolvant la temperatura de experimentare şi sub o presiune parţială a gazului de 1 atm. Dacă se împarte coeficientul de absorbţie la 22,4 se obţine concentraţia gazului în moli.

W. Ostwald (1888) a definit coeficientul de solubilitate ca volumul de gaz măsurat în condiţiile de presiune şi temperatură ale experienţei, în unitatea de volum de lichid. Coeficienţii de absorbţie depind de natura gazului şi a dizolvantului (tabelul 139).

Tabelul 139. **Coeficienţii de absorbţie ai gazelor, la 20°C**

Dizolvantul \ Gazul	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	NH_3
H_2O	0,017	0,015	0,028	0,025	0,88	710
CS_2	0,031	0,049	—	0,076	0,83	—
C_2H_5OH	0,08	0,130	0,143	0,177	3,0	—
CH_3COCH_3	0,065	0,129	0,207	0,198	6,5	—
C_6H_6	0,066	0,104	0,163	0,153	—	—

Prin fierbere se formează bule de gaz în care presiunea parţială a gazului este mai mică decît în lichid şi în care gazul trece, ca apoi să fie eliminat din lichid. Acelaşi lucru se întîmplă dacă se barbotează un gaz greu solubil prin soluţie. Astfel, se pot elimina CO_2, NH_3 dintr-o soluţie, prin barbotarea aerului. Nu se pot elimina gazele care formează cu apa combinaţii stabile ca HCl, HBr, HI.

Influenţa temperaturii asupra solubilităţii unui gaz ideal este dată de relaţia :

$$\frac{\mathrm{d}\ln c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_d}{RT^2} \tag{42}$$

unde c este concentraţia în moli la litru de gaz în fază lichidă şi ΔH_d căldura de dizolvare a unui mol de gaz în soluţie saturată, la temperatura T°K. (tabelul 140) . Prin integrare se obţine :

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = -\frac{\Delta H_d}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{43}$$

Influenţa mare a temperaturii asupra solubilităţii dioxidului de carbon reflectă o căldură de dizolvare mare, pentru faptul că între CO_2 şi H_2O se formează o combinaţie chimică (tabelul 140). Gazele rare sînt puţin solubile în apă şi mai solubile în dizolvanţi organici (v. tabelul 137).

Tabelul 140. **Coeficienţi de absorbţie în funcţie de temperatură**

Temperatura \ Gazul	He	N_2	O_2	CO_2
0°C	0,0094	0,0235	0,0489	1,713
30°C	0,0081	0,0134	0,0261	0,665

W. Henry (1803) a stabilit că solubilitatea gazelor în lichide este determinată de presiunea gazului. Legea lui Henry se enunţă astfel : solubilitatea unui gaz la o temperatură dată, adică masa de gaz dizolvată într-un volum de dizolvant, este proporţională cu presiunea p a gazului deasupra soluţiei, sau :

$$m = Kp \tag{44}$$

unde K este coeficientul de absorbţie (tabelul 141). Cu alte cuvinte, raportul concentraţiilor gazului în faza lichidă şi cea gazoasă este o constantă. În cazul dizolvării unui amestec de gaze în acelaşi dizolvant, legea lui Henry se aplică fiecărui gaz separat, independent de presiunea celorlalte gaze. Coeficientul de absorbţie al gazului dizolvat fiind proporţional cu concentraţia molară a gazului în soluţie, urmează că volumul fiecărui gaz dizolvat (la 0°C şi 1 atm) în unitatea de volum de dizolvant este proporţională cu Kp.

Tabelul 141. **Verificarea legii Henry**

p	m	p/m
4,12	0,139	29,7
7,64	0,258	29,6
12,16	0,410	29,6
22,56	0,761	29,6
40,61	1,370	29,6

Coeficienţii de absorbţie diferiţi ai gazelor din aer determină un conţinut diferit al gazelor din aer în apă. Pentru un amestec de gaze, J. Dalton (1805) a descoperit că fiecare gaz se dizolvă în acord cu presiunea sa parţială. Presiunile parţiale ale celor trei gaze, azot, oxigen şi argon, din atmosferă, fiind în coleraţie directă cu proporţiile lor, sînt :

$$p_{N_2} = 0{,}78 \text{ atm} \;;\; p_{O_2} = 0{,}21 \text{ atm} \;\text{ şi }\; p_{Ar} = 0{,}01 \text{ atm}.$$

Deci, 1 l de apă la 0°C şi 1 atm va dizolva (ţinînd seama de coeficienţii de absorbţie) :

Azot : $1\,l\,K_{N_2} \cdot p_{N_2} = 1000 \cdot 0{,}023 \cdot 0{,}078 = 18{,}72$ cm³, adică 63,3%.
Oxigenul : $1\,l\,K_{O_2} \cdot p_{O_2} = 1000 \cdot 0{,}049 \cdot 0{,}21 = 10{,}29$ cm³, adică 34,9%.
Argon : $1\,l\,K_{Ar} \cdot p_{Ar} = 1000 \cdot 0{,}51 \cdot 0{,}01 = 0{,}51$ cm³, adică 1,7%.

Volumul total de gaz dizolvat este 29,54 cm³. Se vede că în apă oxigenul este în proporţie de 34,9%, fapt important pentru vieţuitoarele acvatice.

Legea lui Henry se aplică la gaze cu solubilitate mică, la presiuni mici şi temperaturi nu prea joase, mai exact la sisteme ideale. Abateri se manifestă mai ales la gazele foarte solubile (CO_2, NH_3, SO_2, HCl etc.). Ele nu se dizolvă fizic, ci formează cu apa combinaţii chimice. La dizolvarea unui gaz într-o soluţie a unei sări scade solubilitatea gazului, în raport cu cea în dizolvantul pur. Este vorba de efectul de sare. Presupunînd că o parte din apă este legată de ionii electrolitului, se poate calcula din efectul de sare apa rămasă liberă şi, deci, hidratarea ionilor.

Soluţii diluate. *Soluţia* este un sistem omogen, monofazic, format din mai multe componente ce pot fi amestecate în proporţii care nu trec de o limită de solubilitate, spre a le deosebi de substanţe ce se amestecă în orice proporţii şi care poartă numele de *amestecuri*. Soluţia care conţine maximul de dizolvat se numeşte *soluţie saturată*. Dacă se micşorează cantitatea de dizolvant prin evaporarea unei soluţii saturate, ea devine *suprasaturată*. Soluţia se numeşte *diluată* cînd cantitatea de substanţă dizolvată este mică în raport cu cantitatea de dizolvant; soluţia se numeşte *concentrată* cînd proporţia de substanţă dizolvată este mare în raport cu dizolvantul. Dintre proprietăţile coligative (v. p.606) ale soluţiilor lichide se vor prezenta: presiunea de vapori, presiunea osmotică, scăderea presiunii de vapori, creşterea punctului de fierbere şi scăderea punctului de solidificare al soluţiilor.

Presiunea de vapori a soluţiilor. Studiind diferite soluţii, L. von Babo (1847) a constatat că scăderea relativă a presiunii de vapori a soluţiilor este independentă de temperatură. Notînd cu p_0 presiunea de vapori a dizolvantului pur, iar cu p presiunea de vapori a soluţiei, scăderea relativă a presiunii de vapori:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0} \tag{45}$$

este independentă de temperatură. Faptul se poate demonstra şi teoretic plecînd de la ecuaţia lui Clapeyron-Clausius (rel. 239 p. 585) şi impunînd anumite condiţii. A. Wüllner (1856) a arătat că scăderea presiunii de vapori a soluţiilor, exprimată prin raportul de mai sus, este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată.

F. M. Raoult (1887—1888) a generalizat rezultatele de mai sus şi a stabilit următoarea lege: scăderea presiunii de vapori a soluţiei

faţă de presiunea de vapori a dizolvantului este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate. Notînd cu x_2 fracţia molară a substanţei dizolvate, legea lui Raoult se scrie :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{sau} \quad \frac{p}{p_0} = 1 - x_2 = x_1$$

deci :

$$p = p_0 x_1 \tag{46}$$

unde n_1 şi n_2 sînt numărul de moli ai dizolvantului, respectiv ai dizolvatului. Ultima relaţie arată că scăderea presiunii de vapori a dizolvantului (deoarece x_1 este subunitar) în soluţie, are o cauză cinetică. Legea se aplică riguros soluţiilor ideale, adică acelora care sînt foarte diluate.

Notînd cu g_1, cantitatea în grame de dizolvant, cu M_1 masa lui moleculară şi cu g_2 cantitatea în grame de substanţă dizolvată, cu masa moleculară M_2, ecuaţia de mai sus devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{g_2/M_2}{(g_1/M_1 + g_2/M_2)} \tag{47}$$

Pentru soluţii diluate n_2 este neglijabil în comparaţie cu n_1 şi atunci relaţia devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} \tag{48}$$

Constantele p_0 şi M_1 se cunosc ; g_1 şi g_2 se măsoară la prepararea soluţiei. Mai rămîne să se determine p, pentru a se putea calcula M_2. Măsurarea scăderii presiunii de vapori se face prin diferite metode.

Urcarea punctului de fierbere al soluţiilor. Ebulioscopia. Scoborîrea presiunii de vapori a soluţiilor provoacă o creştere a punctului de fierbere. F. M. Raoult (1871—1889) şi E. Beckmann (1889—1914) au stabilit metode exacte de determinare a punctului de fierbere.

Raoult a stabilit următoarea lege : creşterea molară E_e a punctului de fierbere şi scoborîrea molală E_c a punctului de îngheţare, pentru un anumit dizolvant şi pentru concentraţii mici, sînt constante şi independente de natura substanţei dizolvate. Cu alte cuvinte, la presiune constantă, urcarea punctului de fierbere a unei soluţii diluate, cu dizolvant nevolatil, este proporţională cu concentraţia molală a substanţei dizolvate. Valorile constantelor E_c şi E_e sînt date în tabelul 142.

Legea de mai sus se verifică, în general, pentru concentraţii mici şi se raportează la soluţii molale.

Creşterea punctului de fierbere se poate explica şi cu ajutorul fig. 266, care redă variaţia presiunii de vapori a dizolvantului, a vaporilor soluţiei şi a

vaporilor dizolvantului solid. Se observă că punctul de fierbere al soluției F' este mai ridicat decît al dizolvantului pur F. Segmentul FE reprezintă diferența $p_0 - p$. Distanța FE este proporțională cu $\frac{p_0 - p}{p_0}$, întrucît p_0 este o constantă. Deoarece curbele variației presiunii de vapori a dizolvantului și soluției în domeniul punctului de fierbere sînt

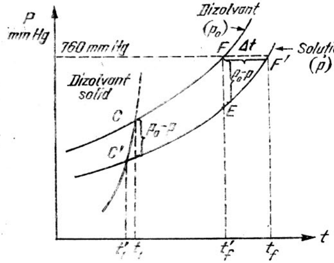


Fig. 266

Tabelul 142. **Valorile unor constante crioscopice și ebulioscopice**

Dizolvantul	E_c	E_e
Anilină	5,87	3,69
Alcool etilic	—	1,15
Benzen	5,12	2,57
Acid acetic	3,9	3,07
Apă	1,86	0,52
Camfor	40,0	—

aproape paralele, înseamnă că raportul segmentelor FF'/FE trebuie să fie constant, pentru soluții diluate. Deci $FF' = \Delta t$ este proporțional cu FE și deci cu $\frac{(p_0 - p)}{p_0}$.

Ținînd seama de relația (48) se obține:

$$\Delta t = E\,(C\,p_0 - p)\,/p_0 = Eg_2\,M_1/g_1M_2 = E_e\,g_2'\,/g_1M_2 \tag{49}$$

unde s-a înglobat în E_e și masa moleculară cunoscută a dizolvantului. Expresia servește la determinarea masei moleculare:

$$M_2 = \frac{E_e\,1000\,g_2}{\Delta t\,g_1} \quad \text{sau} \quad \Delta t = E_e \cdot b_d \tag{50}$$

în care apare factorul 1000 din cauza modului diferit de exprimare a concentrației. Expresia $\frac{E_e\,1000\,g_2}{M_2\,g_1} = b_d$ este molalitatea soluției, adică *numărul de moli de dizolvat în 1000 g de dizolvant, iar E_e este constanta ebulioscopică, adică creșterea punctului de fierbere pentru o soluție 1 molală.*

Valoarea constantei ebulioscopice se poate deduce din formula lui Clapeyron-Clausius:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

de unde :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{\Delta p}{p} \tag{51}$$

Dar ținînd seama de legea lui Raoult :

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{M_1}{g_1} b_d$$

în care b_d este numărul de moli de dizolvat. Înlocuind în relația (51) se obține :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{b_d M_1}{g_1} \tag{52}$$

Dacă se consideră că b_d mol de substanță au fost dizolvați în 1000 g dizolvant, atunci $g_1 = 1000$ și :

$$\Delta t = \frac{RT^2 M_1}{1000\ \Delta H_v} \cdot b_d \tag{53}$$

Cînd în 1000 g dizolvant se dizolvă 1 mol de substanță, ridicarea punctului de fierbere, adică constanta ebulioscopică, este :

$$E_e = \frac{RT^2}{1000} \cdot \frac{M_1}{\Delta H_v} \quad \text{și} \quad \Delta t = E_e\, b_d \tag{54}$$

Pentru apă :

$$E_e = \frac{RT^2 \cdot M_1}{1000\ \Delta H_v} = \frac{1{,}986}{1000} \cdot \frac{373^2}{539{,}1} \cdot \frac{18}{18} = 0{,}512$$

Dacă se dizolvă g_2 g substanță în 1000 g dizolvant, atunci $b_d = g_2/M_2$ unde M_2 este masa moleculară a substanței și $\Delta t = E_e g_2/M_2$. Dacă g_2 g substanță se dizolvă în g_1 g dizolvant, creșterea punctului de fierbere este :

$$\Delta t = E_e \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{g_1} \tag{55}$$

și masa moleculară a substanței dizolvate este :

$$M_2 = \frac{1000\, E_e\, g_2}{g_1\, \Delta t} \tag{56}$$

Au fost imaginate diferite metode experimentale pentru determinarea creşterii punctului de fierbere al substanţei [E. Beckmann (1888), W. Landsberger (1898), F. G. Cottrell (1919)]. Metoda universal folosită este aceea a lui E. Beckmann, care se bazează pe folosirea unui termometru diferenţial cu mercur (termometrul Beckmann) care permite citirea a 0,001°C (fig. 267). Dizolvantul introdus în baia de încălzire *1*, este încălzit la fierbere. Prin orificiul *2* vaporii intră în vasul *3* care conţine termometrul *4* şi se condensează pe refrigerentul *5*. Cînd în vasul *3* s-a adunat un volum apreciabil, citit pe gradaţia sa, se citeşte la termometrul *4* temperatura de fierbere a dizolvantului. Se introduce prin orificiul *6* substanţa de cercetat. Aceasta se dizolvă în dizolvantul din vasul *3* şi încălzind în continuare vasul *1* se citeşte punctul de fierbere al soluţiei la termometru.

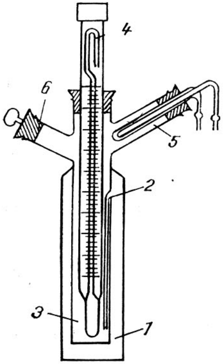


Fig. 267

Scăderea punctului de solidificare (*congelare*). Crioscopia. Scăderea punctului de solidificare a soluţiilor faţă de cel al dizolvanţilor puri a fost observată de R. Watson (1771), C. Blagden, (1788), C. M. Guldberg (1870), F. M. Raoult (1878—1886), F. Koläcëk (1882) şi a fost tratată teoretic de J. H. van't Hoff (1886). Graficul din fig. 266 conţine curba CC' care reprezintă presiunea de vapori a dizolvantului pur. Paralele la axa ordonatelor din punctele C şi C' arată că punctul de solidificare al dizolvantului sau punctul de îngheţare al său, t_1 este mai mare decît al soluţiei respective t'_1. Deci scoborîrea presiunii de vapori a soluţiei provoacă şi o coborîre a punctului de solidificare a soluţiei. La soluţii diluate, scăderea punctului de solidificare este proporţională cu concentraţia substanţei dizolvate şi independentă de natura sa.

Repetînd raţionamentele anterioare se obţine :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{1000} \cdot \frac{M_1}{\Delta H_t} \cdot b_d = E_c \cdot b_d \tag{57}$$

unde T este temperatura absolută de solidificare a dizolvantului, ΔH_t- căldura molară de topire, iar b_d numărul de moli care provoacă scăderea punctului de solidificare. Se numeşte scădere molală a punctului de topire sau constantă crioscopică E_c, scăderea produsă de un mol dintr-o substanţă dizolvată în 1000 g dizolvant.

Pentru calculul masei moleculare M_2, cînd se dizolvă g_2 g substanţă în g_1 g dizolvant, se foloseşte formula:

$$M_2 = \frac{1000\, E_c\, g_2}{g_1\, \Delta t} \tag{58}$$

Se foloseşte termometrul Beckmann *1* (fig. 268) prevăzut cu un rezervor cu mercur la partea superioară *2* care serveşte pentru a regla un domeniu oarecare de măsură, în jurul temperaturilor care trebuie citite. Baia *3* conţine un amestec răcitor, al cărui domeniu acoperă punctul de solidificare al dizolvantului din tubul *4*. Se citeşte temperatura la termometrul *1*. Prin punctul *5* se introduce substanţa de cercetat în dizolvantul din tubul *4*. Răcind tubul, se observă îngheţarea soluţiei şi se citeşte temperatura respectivă. Agitatorul *6* serveşte la omogenizarea temperaturii.

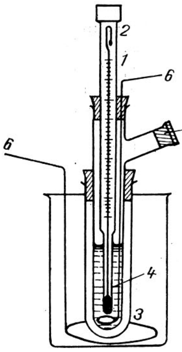


Fig. 268

K. Rast (1922), bazîndu-se pe faptul că valoarea constantei crioscopice a camforului este foarte mare (40,0), a imaginat o micrometodă de determinare a maselor moleculare ale substanţelor care se dizolvă în camfor. În acest caz este suficient să se folosească un termometru obişnuit care are o precizie de 0,1 grade. Este cazul substanţelor care nu se descompun la punctul de topire al camforului (177,7°C). În caz contrar se poate folosi camfenul, al cărui punct de topire este 42,7°C. Constanta sa crioscopică este 35.

Mase moleculare anormale. Faptul că un dizolvant sau o substanţă dizolvată este asociată, produce abateri de la legile enunţate înainte şi deci se obţin mase moleculare anormale. De exemplu, formarea unui hidrat scade numărul moleculelor libere din soluţie. Compusul este în general mai puţin volatil decît părţile sale componente şi produce abateri negative de la legea lui Raoult. Determinări crioscopice ale masei moleculare a acidului acetic în benzen, care este un dizolvant neasociat, arată că acidul acetic este asociat. Asocierea dizolvantului produce abateri pozitive de la legea lui Raoult, adică presiunea de vapori *p* este mai mare decît valoarea teoretică, fracţia molară a dizolvantului, calculată, este mai mică şi masa moleculară aparentă mai mare. Determinînd masa moleculară a acidului acetic în apă şi în alcool se obţin valori normale. Aceşti dizolvanţi au rol disociant asupra moleculelor de acid acetic asociate. Pentru soluţii diluate, fenomenele de asociere au importanţă mică. Asociaţiile moleculare se comportă ca molecule simple şi scăderea punctului de topire, precum şi creşterea punctului de fierbere este influenţată de numărul gru-

pelor de molecule. Mărimea asociației moleculare poate varia cu natura dizolvantului.

Determinarea masei moleculare a electroliților duce la rezultate mai mici decît cele prevăzute prin calcul. De exemplu, o soluție 1% NaCl (10 g la 1000 g apă) prezintă o scădere a punctului de topire de 0,617°C. Masa moleculară a NaCl, determinată crioscopic, este:

$$M = \frac{1{,}86.10}{0{,}617} = 30{,}1$$

Suma maselor atomice ale clorului și sodiului este 58,5. Se constată că, în acest caz, scăderea punctului de solidificare este aproape dublă. S-a interpretat acest fapt prin disocierea moleculelor de clorură de sodiu. Numărul de particule devine deci dublu în ipoteza disocierii totale și a acțiunii efective a acestor particule. În cazul $BaCl_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN_6)]$ se constată o scădere a punctului de topire de respectiv 3, 4 și 5 ori mai mare decît în ipoteza nedisocierii.

OSMOZA

Presiunea osmotică. Cuvîntul osmoză provine de la „*osmozis*", din limba greacă și înseamnă a împinge. J. A. Nollet (1748) a introdus într-o membrană animală (vezică de porc) o soluție alcoolică și i-a legat orificiul astfel ca în interior să nu rămînă decît soluție. Introducînd membrana în apă a observat că aceasta se umflă. Fenomenul se datorește apei care pătrunde din exterior și produce o presiune puternică, pe cînd alcoolul nu poate ieși prin membrană. Osmoza (trecerea unui lichid printr-o membrană) printr-o membrană animală *1* se poate pune în evidență cu dispozitivul din fig. 269. Se observă ridicarea nivelului lichidului în tubul *2*, ca rezultat al osmozei, deși la început soluția de zahăr *3* din interior era la același nivel cu apa *4* din exterior. La înălțimea *h*, presiunea hidrostatică a coloanei de lichid echilibrează presiunea osmotică (presiunea cu care apa intră în celulă).

R. Dutrochet (1827) a extins fenomenul la membrane vegetale, extrăgînd sucul celulelor din sfecla de zahăr prin introducerea acestora în apă. Tot el a creat denumirile de exosmoză și endosmoză, pentru a descrie trecerea apei spre exterior sau spre interior. T. Graham (1854) a arătat că substanțele în stare coloidală nu pot străbate membranele naturale care pot fi străbătute de apă.

M. Traube (1864) a preparat membrane artificiale de $Cu_2[Fe(CN)_6]$, permeabile pentru apă. Acestea erau fragile. W. F. P. Pfeffer (1877) a precipitat hexacianoferatul (II) de cupru în porii unui perete de argilă poroasă, nesmălțuită, obținînd în acest fel o membrană mult mai rezistentă. Dat fiind faptul că membranele animale permit trecerea apei și împiedică trecerea substanțelor dizolvate, J. H. van't Hoff

(1886) a introdus denumirea de membrană semipermeabilă. Au fost propuse membrane de hexacianoferat (II) de nichel, celuloid, celofan etc.

Montînd la o celulă semipermeabilă un manometru, Pfeffer a măsurat presiunea datorită osmozei (fig. 270). Excesul de presiunea care trebuie aplicat la o soluție pentru a împiedica trecerea dizolvantului printr-o membrană semipermeabilă se numește *presiune osmotică*. Pfeffer a efectuat o serie de experiențe care au fost suficient de exacte pentru a arăta influența concentrației și a temperaturii asupra presiunii osmotice, deși s-au

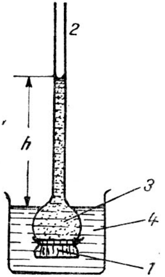


Fig. 269

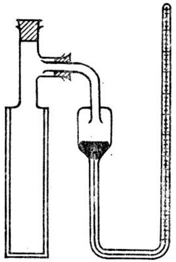


Fig. 270

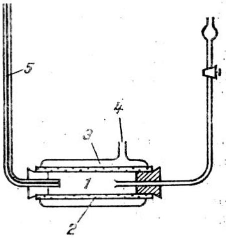


Fig. 271

obținut presiuni osmotice diferite, cu aceleași soluții și cu membrane semipermeabile diferite.

În metoda Berkeley și E.G.J. Hartley (1906—1909) dizolvantul se găsește în tubul *1* (fig. 271) înconjurat de membrana *2*, iar în tubul *3* se găsește soluție. Prin tubul *4* se aplică o presiune hidrostatică, astfel că nivelul lichidului în *5* să se mențină constant. Presiunea hidrostatică măsoară presiunea osmotică ce trebuie aplicată, astfel încît să împiedice intrarea dizolvantului în soluție. Cu acest aparat autorii au măsurat presiuni osmotice pînă la 50 atm.

Mecanismul osmozei. Osmoza poate fi explicată admițînd că orice substanță dizolvată într-o soluție, are tendința de a se repartiza uniform în tot spațiul ocupat de dizolvant. Dacă într-un cilindru se toarnă întîi apa și apoi o soluție de $KMnO_4$, astfel încît lichidele să nu se amestece mecanic, după un timp întregul lichid se colorează în mod uniform. Fenomenul se explică prin difuziune, care se datorește agitației termice a ionilor și moleculelor. Concomitent se produce o presiune de diluare de către moleculele de apă, care migrează în soluția de permanganat și o presiune de difuziune a moleculelor substanței dizolvate în dizolvant. O membrană semipermeabilă fixată la suprafața de separație permite măsurarea presiunii de diluare, adică presiunea osmotică.

Tendința soluțiilor de a se dilua depinde de presiunea vaporilor lor. Dacă se așază sub un clopot din care se evacuează aerul două vase deschise, unul cu soluție, altul cu dizolvant, la temperatură constantă, presiunea de vapori a dizolvantului este mai mare decît a soluției. Presiunea maximă de vapori a dizolvantului este atinsă înainte de a se atinge presiunea de saturație a vaporilor soluției. În vasul cu soluție se produce o condensare (distilare) a dizolvantului.

Cînd în vase se află două soluții de concentrații diferite, procesul de distilare se oprește cînd soluțiile au presiuni ale vaporilor egale. În cazul în care în cele două soluții se află dizolvată aceeași substanță, distilarea se oprește cînd concentrațiile sînt egale. În cazul a două substanțe diferite, echilibrul este atins cînd numărul de moli din cele două soluții este egal.

Astfel de fenomene (distilare izotermă) se observă în exsicatoare. Acidul sulfuric deshidratează substanța de uscat, atît timp cît presiunea de vapori a apei în interiorul exsicatorului este mai mică decît cea a substanței hidratate.

Pentru explicarea permeabilității selective a membranelor s-au emis mai multe ipoteze. M. Traube (1867) consideră că membrana acționează ca o sită, permițînd să treacă moleculele mici și oprind pe cele mai mari. Mecanismul de sită nu explică complet acțiunea membranelor, fiindcă membrane cu pori de cîteva ori mai mari decît diametrul unor molecule le opresc să treacă. Cu ajutorul razelor X și al difracției de electroni (1937) s-a determinat că o membrană semipermeabilă de hexacianoferat (II) de cupru nu este amorfă, ci cristalină, cu pori de ordinul 10^{-6} cm, mai mari decît cei necesari ca ea să funcționeze ca o sită. Turnînd într-un cilindru cloroform, apă și eter etilic astfel încît să se formeze trei straturi, eterul se dizolvă în apă și trece în cloroform. Cloroformul nefiind solubil în apă nu trece în stratul superior de eter. Apa are rolul unei membrane semipermeabile. Semipermeabilitatea se explică în conexiune cu osmoza, admițînd că dizolvantul este solubil în membrană, pe cînd soluția nu este solubilă.

J. von Liebig (1862) a sugerat că este vorba de o solubilitate de suprafață, adică de o adsorbție care determină semipermeabilitatea. Moleculele dizolvantului adsorbite de membrană formează un film la suprafața acesteia, care micșorează porii membranei și, deci, posibilitatea de trecere a substanței dizolvate. Soluția constă dintr-o substanță nevolatilă și un dizolvant volatil. Membrana semipermeabilă poate funcționa ca un sistem de capilare, prin care poate avea loc o distilare a dizolvantului cu presiune de vapori mare în soluția cu presiune de vapori mică.

Legile presiunii osmotice. Pe baza lucrărilor lui F. P. Pfeffer, J. H. van't Hoff (1886) a observat prima dată analogia între soluții și gaze și a aplicat metodele termodinamicii la soluții, enunțînd următoarele legi.

1. Presiunea osmotică este proporţională cu concentraţia substanţei dizolvate, dacă temperatura rămîne constantă (legea Boyle-Mariotte) sau :

$$\frac{\Pi}{c} = \text{const. sau } \Pi V = \text{const.} \qquad (59)$$

unde π este presiunea osmotică şi c este concentraţia molară. Datele lui H. V. Morse referitoare la o soluţie de zaharoză demonstrează cele de mai sus (tabelul 143). La concentraţii mici legea este perfect valabilă.

Tabelul 143. **Verificarea legii Boyle-Mariotte**

Concentraţia mol zaharoză la 1000 g apă	Presiunea osmotică Π la 20°C atm	Raportul Π/c
0,1	2,590	25,9
0,2	5,064	25,32
0,4	10,14	25,35
0,5	12,75	25,55
1,0	26,64	26,64

2. Presiunea osmotică este proporţională cu temperatura, cînd concentraţia rămîne constantă (legea Gay-Lussac) :

$$\frac{\Pi}{T} = \text{const.} \qquad (60)$$

Legea se demonstrează pornind de la datele aceluiaşi autor pentru o soluţie de 0,1 mol zaharoză în 1000 g apă (tabelul 144).

Tabelul 144. **Verificarea legii Gay-Lussac**

Temperatura		Π, atm	Raportul Π/T
°C	°K		
0	273,1	2,462	0,0090
10	283,1	2,498	0,0088
20	293,1	2,590	0,0088
30	303,1	2,474	0,0081
40	310,1	2,560	0,0082
50	320,1	2,630	0,0082

3. Reunind cele două legi în una singură, analogă legii Boyle-Mariotte-Gay-Lussac se obţine :

$$\frac{\Pi}{c} = RT \qquad (61)$$

unde R este constanta soluţiilor, analogă constantei gazelor. Înlocuind concentraţia cu n/v se obţine:

$$\pi = cRT = \frac{n}{v} RT \text{ sau } \pi v = nRT$$

sau pentru un mol:

$$\pi v = RT \tag{62}$$

Legea este identică cu ecuaţia de stare a gazelor ideale (J.H. van't Hoff — 1887). Presiunea osmotică a unei soluţii este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi în stare de gaz şi ar ocupa un volum egal cu al soluţiei.

4. Legea lui Avogadro aplicată la soluţii se enunţă astfel: soluţiile echimoleculare au la aceeaşi temperatură, aceeaşi presiune osmotică sau două soluţii care au, la aceeaşi temperatură, aceeaşi presiune osmotică, conţin acelaşi număr de molecule. Soluţiile cu aceeaşi presiune osmotică sînt izoosmotice; cele cu acelaşi număr de molecule sînt izotonice.

Un rol important în viaţa plantelor şi animalelor îl au difuziunea, osmoza şi presiunea osmotică. Difuziunea substanţelor în organism are loc prin membrane. Protoplasma din celule are o membrană semipermeabilă la exterior, care permite o permeabilitate selectivă, unele substanţe pătrund şi altele ies din celulă, sau este impermeabilă pentru altele. Permeabilitatea selectivă depinde de starea fiziologică a celulei, de sarcina electrică a limitei celulare, de starea ei de îmbogăţire etc. Membrana eritrocitelor (globulelor roşii) este permeabilă pentru ionii Cl^- şi HCO_3^- şi impermeabilă pentru ionii Na^+ şi K^+.

Celulele plantelor sînt construite în exterior de un perete de celuloză permeabil. În interior se găseşte protoplasmă formată dintr-un nucleu şi cytoplasmă. Plasma este protejată la exterior de o membrană semipermeabilă. Introducînd o astfel de celulă într-o soluţie hipertonică, apa din interior difuzează spre exterior, protoplasma se sbîrceşte, adică se produce fenomenul de plasmoliză. Introducînd celula într-o soluţie hipotonică prin endosmoză, apa din exterior pătrunde în celulă, care se umflă. Acest fenomen se numeşte turgescenţă. În soluţie izotonică, membrana protoplasmei nu îşi schimbă forma.

Osmometria. Determinarea presiunii osmotice, cel puţin în soluţii diluate, ca şi ebulioscopia, crioscopia şi tonometria (măsurarea presiunii de vapori) poate servi la determinarea maselor moleculare pentru substanţe neionizate. Din relaţia (62) se obţine:

$$M = m\frac{RT}{v} \tag{63}$$

unde m este cantitatea în grame din substanţa dizolvată în volumul v a cărei masă moleculară M trebuie aflată. Metoda este aplicabilă la macro-

molecule (cauciuc, celuloză, proteine), la care metodele crioscopică și ebulioscopică dau variații prea mici de temperatură pentru a putea fi măsurate. Membrane semipermeabile adecvate se pot găsi tocmai pentru molecule mari.

Teoria cinetică a presiunii osmotice. P. Langevin (1912) a dat o formă concretă teoriei cinetice a presiunii osmotice. J. H. van't Hoff (1887) și M. Planck (1890) au elaborat o teorie termodinamică a presiunii osmotice, iar Lucas (1937) a elaborat o teorie hidrodinamică.

O barieră poroasă așezată între un dizolvant și o soluție formată cu acest dizolvant permite apariția unei duble difuziuni. Presiunea osmotică s-ar datora bombardamentului peretelui de către moleculele dizolvatului (J. H. van't Hoff). Din cauza acestui bombardament, presiunea crește de partea soluției și dacă recipientul permite, apare o denivelare, o presiune hidrostatică, măsură a presiunii osmotice.

P. Langevin (1912) utilizează teoria mișcării broowniene ca bază pentru explicarea presiunii osmotice.

Moleculele se mișcă datorită agitației termice. Se calculează deplasarea pătratică medie a moleculelor, care se folosește la calculul presiunii osmotice.

O particulă sferică nedeformabilă posedă o energie cinetică medie: $\frac{RT}{2N} = \frac{kT}{2}$ sau $\frac{m\overline{u}^2}{2} = \frac{1}{2}kT$, dacă $\overline{u}$ este viteza sa. Presupunînd că particula de rază r se mișcă într-un mediu de viscozitate η și că se aplică legea lui Stokes, se obține ecuația mișcării sale:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta r\frac{dx}{dt} + y \tag{64}$$

unde y este proiecția pe direcția x a unei forțe F pozitivă sau negativă care produce agitația moleculelor (numită și forța de fluctuație). Multiplicînd cu x se obține:

$$mx\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta\, rx\frac{dx}{dt} + yx$$

și fiindcă

$$\frac{x\,dx}{dt} \equiv \frac{1}{2}\,\frac{d\,(x^2)}{dt}$$

și

$$x\frac{d^2x}{dt^2} \equiv \frac{1}{2}\,\frac{d^2\,(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\,\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \overline{u}^2$$

se obține:

$$\frac{m}{2}\,\frac{d^2\,(x^2)}{dt^2} - m\overline{u}^2 = -3\pi\eta r\frac{d(x^2)}{dt} + yx \tag{65}$$

Luînd media statistică a forţei F pentru ansamblul moleculelor (conform regulilor statistice rămîn numai valorile pătratice medii), și admiţînd că Σyx este zero, din motive de simetrie, rezultă :

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t^2} - m\overline{u}^2 = -3\pi\eta r\frac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t}$$

Cu $z = \frac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t}$ ecuaţia devine :

$$m\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = 3\pi\eta\, rz = m\overline{u}^2 = \frac{RT}{2N}$$

Aceasta admite soluţia :

$$z = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\,\eta r} + C\exp(-6\pi\eta\, rt/m)$$

unde t este variabila independentă.

După un timp scurt (10^{-8} s) termenul al doilea devine neglijabil şi :

$$z = \frac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\eta\, r}$$

sau

$$\overline{x}^2 - \overline{x}_0^2 = \Delta\overline{x}^2 = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\eta\, r}t - t_0)$$

Abaterea pătratică medie de la origine este :

$$\Delta\overline{x}^2 = \frac{RT\Delta t}{3\pi\eta\, Nr} \tag{66}$$

Deci deplasarea pătratică medie a unei particule sferice de rază r, ce se mişcă într-un mediu vîscos la temperatura T şi după timpul t va fi :

$$\overline{x}^2 = \frac{2RT}{6\pi\eta\, Nr}t = \frac{2RTt}{N\varphi_1} \tag{67}$$

M. von Smoluchovski (1908—1915) a calculat că la timpul t între planele x şi $x + \mathrm{d}x$ dintr-o soluţie, vine prin difuziune (mişcare browniană) de pe planul $x = 0$, un număr de particule $\mathrm{d}M$ dat de relaţia

$$\mathrm{d}M = \frac{M}{\sqrt{2\pi\overline{x}^2}}\,\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\overline{x}^2}}\,\mathrm{d}x \tag{68}$$

Înlocuind pe $\overline{x}^2$, se obţine pe unitatea de suprafaţă :

$$\mathrm{d}M = M\sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RTt}}\,\mathrm{e}^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}}\,\mathrm{d}x \tag{69}$$

P. Langevin a admis că planul $x = 0$ este un perete semipermeabil care nu poate fi depăşit de moleculele substanţei dizolvate căreia i-a aplicat relaţia (68).

Concentraţia în stratul dintre x şi $x + dx$ este $c_x = \frac{dM}{N dx}$ în moli gram.

Numărul de molecule ce depăşeşte distanţa x la timpul t pe unitatea de secţiune este :

$$\int^{\infty} c_x \, dx = \frac{M}{N} \sqrt{\frac{N \varphi_1}{4\pi RTt}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} dx \tag{70}$$

şi cu $\frac{x}{\sqrt{t}} = y \sqrt{\frac{4}{N} \cdot \frac{RT}{\varphi_1}}$ se obţine :

$$\int^{\infty} c_x \, dx = \frac{M}{N\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-y^2} dy \tag{71}$$

Se admite că se aplică o forţă contrară f care readuce la loc moleculele situate la distanţa x şi timpul t, duse acolo de agitaţia termică (mişcare browniană). Viteza cîştigată sub efectul forţei f şi al frecării este f/φ_1. Numărul de molecule dintre stratul x şi $x + dx$ aduse la origine va fi :

$$dn_1 = \frac{fN}{\varphi_1} c_x \, dt \tag{72}$$

Pentru o valoare x, cînd timpul variază de la t la $t + dt$, relaţia de mai sus, între t, x şi y devine :

$$\frac{x \, dt}{2t\sqrt{t}} = - dy \sqrt{\frac{4RT}{N\varphi_1}} \; ; \; dy = - \frac{x}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{N\varphi_1}{4RT}} dt \tag{73}$$

Numărul de molecule dn_2 care traversează pătura dx în timpul dt şi variaţia lor în timp este :

$$- \frac{M}{N\sqrt{\pi}} e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} \frac{x}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{N\varphi_1}{4RT}} dt \tag{74}$$

Rezultă deci :

$$dn_2 = - \frac{M}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RT}} e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} dt \tag{75}$$

Ţinînd seama de relaţia (69) şi de definiţia concentraţiei c_x se obţine succesiv :

$$c_x = \frac{M}{N\sqrt{t}} \sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RT}} e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} \tag{76}$$

$$\frac{dc_x}{dx} = -\frac{M}{2t\sqrt{t}}\sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RT}}\, e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} \cdot \frac{\varphi_1}{RT} \tag{77}$$

Din relațiile (75) și (77) se obține :

$$\frac{dc_x}{dx} = -\,dn_2 \cdot \frac{\varphi_1}{RT} \cdot \frac{1}{dt} \quad \text{de unde} \quad dn_2 = -\frac{RT}{\varphi_1} \cdot \frac{dc_x}{dx}\, dt$$

Pentru ca frontiera $x = 0$ să joace rolul de perete semi-permeabil este necesar ca numărul de molecule aduse la origine din pătura x și $x + dx$ adică dn_1 să fie egal cu cel ce depășește această pătură dn_2 în mod permanent, de unde :

$$\frac{f}{\varphi_1} Nc_x = -\frac{RT}{\varphi_1} \cdot \frac{dc_x}{dx} \quad \text{sau} \quad f\,Nc_x = -\,RT\,\frac{dc_x}{dx}$$

fNc_x este forța totală aplicată moleculelor situate la distanța x de peretele semi-permeabil. Forța totală care trebuie aplicată moleculelor ca ele să nu iasă din soluție este :

$$F = -\int_x^{\infty} RT\frac{dc_x}{dx}\, dx = RTc_x \tag{78}$$

deoarece pentru $x = 0$ concentrația este cea a soluției oprite de peretele semipermeabil și pentru x infinit se obține $c_x = 0$. Această forță este tocmai presiunea osmotică. Rezultă relația van't Hoff. Deși astăzi se contestă mecanismul presiunii osmotice, prezentat mai sus, demonstrația este sugestivă.

Legea lui F. M. Raoult. Această lege (v.p. 612) a fost demonstrată experimental în modul următor. Întru-un tub închis la partea inferioară cu o membrană semipermeabilă se află o soluție cu presiunea de vapori p. Tubul se introduce într-un vas cu dizolvant pur și presiune de vapori p_0. Tubul și vasul se introduc sub un clopot. Din cauza presiunii osmotice dizolvantul se ridică în tub pînă la înălțimea h. Greutatea coloanei de lichid este egală cu presiunea osmotică :

$$\pi = h\rho g \tag{79}$$

unde ρ este densitatea soluției.

Presiunea de vapori p_0 deasupra dizolvantului trebuie să fie egală cu cea a soluției p, plus greutatea coloanei de vapori cu înălțimea h. Deci :

$$p_0 = p + h\rho' g \tag{80}$$

unde ρ' este densitatea vaporilor de dizolvant. Din cele două relații rezultă :

$$p_0 - p = \frac{\pi}{\rho}\rho' \tag{81}$$

unde ρ' este prin definiţie egal cu M/V. Din ecuaţia de stare : $p_0V = RT$, scoţînd pe V şi înlocuind în relaţia (81) se obţine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\pi}{\rho} \frac{M}{RT} \tag{82}$$

Pentru soluţii este valabilă relaţia $\pi = RTc$ şi atunci expresia (82) devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{RTMc}{\rho RT} = \frac{M}{\rho} c = kc = k \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{83}$$

cînd se consideră densitatea soluţiei diluate egală, practic, cu cea a dizolvantului.

Legea de repartiţie a lui W. Nernst (*1891*). Aceeaşi substanţă poate fi solubilă în doi dizolvanţi nemiscibili, rezultînd două soluţii. La punerea în contact a celor două soluţii, substanţa se repartizează între cei doi dizolvanţi, stabilindu-se un echilibru. Se notează cu c_1, concentraţia substanţei în primul dizolvant şi cu c_2 concentraţia aceleeaşi substanţe în cel de-al doilea dizolvant. Deoarece legea lui J. H. van 't Hoff (Legea W. Henry generalizată la soluţii) se aplică ambelor soluţii, se poate scrie :

$$p = K_1 c_1 \;;\; p = K_2 c_2 \tag{84}$$

unde p este presiunea de vapori a substanţei dizolvate deasupra celor două soluţii la aceeaşi temperatură. Deci :

$$K_1c_1 = K_2c_2 \quad \text{sau} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{K_2}{K_1} = K\,(\text{const}) \tag{85}$$

Raportul între concentraţiile aceleeaşi substanţe în doi dizolvanţi nemiscibili, cu care substanţa formează două soluţii, care se găsesc în echilibru formînd un sistem eterogen, este constant pentru o temperatură anumită. Legea se aplică şi cînd au loc ionizări, cînd anionul şi cationul se repartizează fiecare în parte după o constantă de repartiţie proprie. Există o astfel de lege şi cînd au loc polimerizări.

Cînd se dizolvă o substanţă în doi dizolvanţi care formează un sistem eterogen, adăugînd cantităţi din ce în ce mai mari de substanţă, se ajunge ca, concentraţia sa c_1 să fie egală chiar cu solubilitatea sa s_1 în primul dizolvant. Legea se scrie sub forma :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{c_2} = K \quad \text{sau} \quad c_2 = \frac{s_1}{K} = \text{const.}$$

Cînd şi concentraţia substanţei în al doilea dizolvant a devenit constantă şi egală cu solubilitatea ei în acest dizolvant se obţine :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = K \tag{86}$$

Deci, *repartiția substanței între doi dizolvanți nemiscibili este proporțională cu solubilitatea sa la temperatura dată.*

Acest enunț stă la baza extracției cu un dizolvant a unei substanțe dintr-o soluție. El sugerează că este avantajoasă extracția unei substanțe dintr-o soluție cu cantități de dizolvant mai mici, succesive, decît cu întreaga cantitate de dizolvant o singură dată.

Dacă se admite că un mol dintr-o substanță de două ori mai solubilă în eter decît în apă este dizolvat într-un litru de apă, constanta de repartiție se poate scrie :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = 2$$

Se admite că se adaugă 1 l eter etilic și se notează cu x cantitatea, în moli, care se dizolvă. În acest caz se poate scrie relația :

$$\frac{x/1\,l}{(1-x)/1\,l} = 2 \quad \text{sau} \quad x = \frac{2}{3}\,\text{mol.}$$

Deci se extrag 2/3 mol și rămîn în apă 1/3 mol de substanță.

Se presupune că se adaugă eterul în două etape, cîte 1/2 l. Însemnînd cu x prima cantitate, în moli, dizolvați în eter, se obține. :

$$\frac{x/0{,}5\,l}{(1-x)/1\,l} = 2 \quad \text{sau} \quad x\,\frac{1}{2}\,\text{mol.}$$

Rămîn deci în apă 1/2 mol. Se adaugă cealaltă jumătate de litru eter. Dacă se dizolvă y mol în eter, rezultă :

$$\frac{y/0{,}5\,l}{(0{,}5-y)/1l} = 2$$

deci $y = 1/4$ mol. În total s-au extras $\frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$ mol. Deci cu aceeași cantitate de eter, făcînd două extracții, s-a extras o cantitate mai mare de

substanță din soluția apoasă. Eficiența extracției depinde desigur de constanta de repartiție (tabelul 145).

Valabilitatea legilor soluțiilor. Toate legile soluțiilor și fenomenele legate de acestea (urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare, presiunea osmotică) se verifică numai cînd soluțiile sînt diluate și cînd substanța dizolvată în apă nu suferă nici o modificare.

Soluțiile ideale sînt formate din substanțe dizolvate, nevolatile și foarte diluate. Însăși legea lui F. M. Raoult :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = x_d = \frac{n_d}{n_s + n_d} \simeq \frac{n_d}{n_s} \qquad (87)$$

unde p_0 este presiunea de vapori a dizolvantului, p presiunea de vapori a soluției, n_d numărul de moli de dizolvat, n_s numărul de moli de dizolvant și x_d fracția molară a dizolvatului, arată că este o lege limită pentru

Tabelul 145. **Constanta de repartiție a iodului în diferite amestecuri, la 20°C**

Amestecul	K
CCl_4/H_2O	85
$CHCl_3/H_2O$	130
CS_2/H_2O	600

Tabelul 146. **Masa moleculară aparentă a *p*-clor-fenolului determinată în benzen (1000 g)**

p-Clor-fenol g	ΔT_f	M
9,30	0,420	113,3
25,27	1,110	117,6
41,76	1,663	128,6
69,00	2,539	139,2
123,4	3,773	167,6
200,0	5,002	204,7

cazul cînd fracția molară a dizolvatului este mică și neglijabilă. Experiența arată că această lege se respectă cînd $x_d < 0{,}02$.

Determinarea masei moleculare a *p*-clor-fenolului (tabelul 146) în benzen (C. R. Bury și H. O. Jenkis — 1934) arată dependența masei moleculare de concentrație. Presiunea internă a dizolvantului și dizolvatului (v. p. 594), polaritatea acestora, în soluție și în stare de vapori, par a fi unele cauze de abateri de la masa moleculară reală (118,49). De aceea se determină masa moleculară la mai multe concentrații și se extrapolează valorile măsurate la concentrația zero.

Nici legea limită a lui J. H. van't Hoff nu se aplică exact decît în cazuri speciale. Este surprinzătoare analogia care există între curbele $\pi V = f(\pi)$ relative la presiuni osmotice și curbele $pV = f(p)$ ale gazelor reale obținute de E. H. Amagat.

R. E. Burk și Greenberg (1930—1932) au propus o formulă mai dezvoltată pentru presiunea osmotică. Aceasta amintește ecuația van der Waals, fără presiunea internă :

$$\pi = \frac{RT}{M_B} \cdot \frac{1}{V - b} \qquad (88)$$

unde M_B este masa moleculară a substanței B dizolvată într-un litru de soluție.

Concentrația lui F. M. Raoult (molaritate kilogram $\frac{m_d}{M_d}$, molaritatea b_d) este legată de fracția molară a dizolvantului prin relațiile :

$$x_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} \simeq \frac{n_d}{n_s} = M_s \frac{n_d}{m_s} = M_s \frac{b_d}{1000} \text{ şi } dx_d = \frac{M_s}{1000} db_d \quad (89)$$

unde M_s și m_s reprezintă masa moleculară și respectiv masa în grame a dizolvantului.

Ținînd seama de relațiile anterioare se poate scrie :

$$\frac{dT_f}{db_d} = \frac{M_s}{1000} \frac{R}{\Delta H_v} T_f^2 \quad (90)$$

care arată că temperatura de fierbere T_f a soluției depinde de compoziția ei, deci de fracția molară a dizolvatului x_d și respectiv molalitatea dizolvatului b_d. Cînd molalitatea b_d tinde către zero, temperatura de fierbere T_f tinde către cea a dizolvantului pur.

Deci în cazul unei cantități mari de dizolvant pur, prin dizolvarea unui mol ($n_d = 1$) de substanță se obține o soluție infinit diluată. Raportul dT_f/db_d tinde spre o valoare constantă E_e, constanta ebulioscopică. În acest caz, T_f și ΔH_f sînt temperatura și căldura latentă molară de fierbere a dizolvantului. În cazul general, constanta ebulioscopică E_e variază cu concentrația. Pentru acest motiv, E_e se determină măsurînd mai multe temperaturi de fierbere pentru mai multe concentrații mici ; se construiește un grafic $T - b_d$ și se extrapolează pentru $b_d = 0$. Cu această valoare a constantei ebulioscopice E_e, se scrie relația folosită pentru determinarea masei moleculare :

$$\Delta T_f = E_e b_d \text{ (a doua lege a lui F. M. Raoult} \quad (91)$$

Disocierea și asocierea influențează proprietățile coligative. Formarea unor hidrați duce la comportări anormale. Cînd forțele intermoleculare ale dizolvantului și dizolvatului diferă mult, apar abateri. Masa moleculară a nitrobenzenului (compus polar) în ciclohexan (dizolvant nepolar) este aproape dublă față de cea reală. Lichidele sînt numai parțial miscibile, ceea ce arată că nu are loc o asociație. Unele substanțe dizolvate în apă, alcooli și alți dizolvanți hidroxilici au mase moleculare normale, ceea ce se explică prin faptul că acești dizolvanți rup asocierile moleculelor dizolvate prin formarea probabilă a altor asociații. Masa moleculară mai mare nu apare din cauza asocierii dizolvanților. În cazul acizilor carboxilici dizolvați în dizolvanți nehidroxilici, masele moleculare mai mari s-au explicat prin asocierea acizilor respectivi. În multe cazuri, asocierea se datorește unor legături de hidrogen.

Soluţiile de electroliţi, acizi, baze şi săruri, prezintă abateri importante.

Pentru electroliţi slabi, abaterile se explică printr-un fenomen de disociere care variază cu concentraţia soluţiilor. Pentru electroliţii puternici la care disocierea este totală, abaterile se explică prin înconjurarea ionilor cu o atmosferă de ioni de semn contrar cu care aceştia se mişcă în soluţie, astfel încît ionii au o mobilitate mai mică. Ţinînd seama de topirea electroliţilor se pot calcula abaterile de la legile soluţiilor ideale. Pentru a aprecia abaterile respective s-a introdus factorul lui J. H. van 't Hoff, i, definit ca raportul dintre creşterea punctului de fierbere, scăderea celui de topire şi presiunea osmotică Π_0 prevăzute pentru o astfel de substanţă cu masa M_0 şi valorile experimentale Π corespunzătoare masei moleculare aparente M. :

$$i = \Pi/\Pi_0 = M_0/M \tag{92}$$

Factorul lui J. H. van't Hoff, i, tinde către numărul maxim de particule în care se poate scinda molecula dizolvată. Pentru clorura de sodiu NaCl acest factor tinde către valoarea 2 ; pentru sulfatul de potasiu K_2SO_4 către 3, pentru hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ către 4 şi pentru hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4\,[Fe(CN)_6]$ către 5. Aceste valori limită se obţin în soluţii foarte diluate, ceea ce se explică, aşa cum se va arăta, prin disocierea totală a substanţelor numai în aceste condiţii. Cu factorul i, legea lui J. H. van't Hoff devine :

$$\Pi = \frac{n}{V}\, iRT = icRT \tag{93}$$

c — fiind concentraţia analitică.

Factorul lui J. H. van't Hoff este egal cu numărul total de particule (molecule nedisociate + ioni) existente în soluţie. La diluţie infinită se notează cu ν, sau cînd disocierea este parţială, adică este vorba de un grad de disociere α, se poate scrie $(1-\alpha) + \nu\alpha = i$ cu care relaţia de mai sus devine. :

$$\Pi = [1 - \alpha\,(\nu-1)]\, cRT \tag{94}$$

Produsul $[1-\alpha(i-1)]\ c$, reprezintă concentraţia efectivă.

S. Arrhenius (1887), bazat pe aceste consideraţii, a elaborat teoria disociaţiei.

În concluzie, abaterile de la legile soluţiilor ideale se explică în primul rînd prin variaţia numărului de particule în soluţie.

Raportul dintre factorul i măsurat la o soluţie de concentraţie oarecare şi numărul maxim de ioni ν la diluţie infinită se numeşte *coeficient osmotic* f_0 sau raportul între presiunea osmotică reală Π_r şi presiunea osmotică ideală Π_i :

$$f_0 = \frac{i}{\nu} = \frac{\Pi_r}{\Pi_i} \tag{95}$$

Cînd soluția este infinit diluată, $i = \nu$ și $f_0 = 1$. Coeficientul osmotic are semnificația fracțiunii din cantitatea de substanță dizolvată care se găsește în soluție sub formă de ioni liberi care provoacă scăderea presiunii de vapori și a celei osmotice. O parte din ioni sînt legați cu alții de semn contrar formînd molecule nedisociate. Unii ioni se mișcă în soluții înconjurați de ioni de semn contrar, deci mult mai greu, alții sînt hidratați sau împiedicați, în alte feluri, să-și exercite efectiv prezența.

Se menționează că cele de mai sus referitoare la coeficientul osmotic sînt perfect asemănătoare cu determinările de conductibilitate ale acestor soluții. Soluțiile menționate care prezintă anomalii osmotice sînt conductibile, ceea ce sprijină ipoteza disocierii. Coeficientul de conductibilitate concordă cu cel osmotic. Interpretarea măsurătorilor de conductibilitate se face tot ca mai sus. Valoarea celor doi coeficienți osmotic și de conductibilitate coincide cu cel de activitate definit în continuare, astfel încît măsurarea presiunii osmotice, a conductibilității electrice, a presiunii de vapori, sînt metode pentru determinarea coeficientului de activitate.

C. N. Lewis (1901) a introdus în locul concentrației c în ecuațiile respective, o mărime numită *activitate*

$$a = fc$$

Coeficientul de activitate f este o mărime care are scopul de a corecta concentrația în așa fel încît introducînd activitatea a în diferite relații, stabilite pentru cazuri ideale, acestea să se aplice soluțiilor reale. Pentru soluții foarte diluate coeficientul de activitate f tinde către 1. În acest caz se poate lucra chiar cu concentrația c. Aceste soluții se numesc ideale.

17

LEGEA FAZELOR

Echilibre de fază. Legea (sau regula) fazelor a fost demonstrată de J. W. G i b b s în anul 1876 pe cale termodinamică. Nu i s-a dat însă atenția cuvenită, decît după ce H. N. B. R o o z e b o o m (1884) i-a arătat utilitatea. Pe baza legii fazelor se pot înțelege schimbările de stare și echilibrul dintre fazele unui sistem sau, ceea ce se numește, varianța sistemului.

Fază. Prin fază se înțelege o porțiune omogenă dintr-un sistem, distinctă din punct de vedere fizic și separabilă mecanic. O fază este separată de celelalte faze prin suprafețele distincte (F i n d l a y). Gazele nu pot forma decît o singură fază, deoarece, fiind perfect miscibile, formează amestecuri omogene. Lichidele nemiscibile pot forma faze diferite. Solidele fiind în general nemiscibile, formează mai multe faze.

Component. Cel mai mic număr de specii moleculare, ale căror concentrații sînt variabile independente, din care poate fi constituită fiecare fază a sistemului, reprezintă numărul componenților sistemului. Sistemul gheață — apă — vapori este format dintr-un singur component : moleculele de apă. În apa lichidă nu există numai molecule de apă H_2O ci și H_3O^+, OH^- și asociații moleculare. Din cauza echilibrului de asociere-disociere, concentrațiile acestor specii nu pot varia în mod independent, astfel încît se poate considera lichidul ca fiind format dintr-o singură specie de molecule. Dizolvînd în apă clorură de sodiu NaCl apar speciile NaCl, Na^+, Cl^-, însă cantitatea de ioni Na^+, Cl^- poate fi exprimată prin moli de clorură de sodiu NaCl. Sistemul trebuie conceput ca fiind format din două specii moleculare (H_2O, NaCl). Noțiunea de component permite să se facă abstracție de reacțiile chimice din sistem, care nu duc la dispariția sau la apariția unei faze noi. Sistemul :

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

unde *s* și *g* se referă la solid și gaz, poate fi considerat ca fiind format din doi componenți : CaO și CO_2 din care pot fi constituite cele trei faze ale sistemului ($CaCO_3$, CaO, CO_2).

Pe baza noțiunilor de fază și component sistemele se pot împărți în patru categorii :

a). Sisteme omogene din punct de vedere fizic și chimic, compuse dintr-un singur component și o singură fază. De exemplu, apa lichidă,

azot gazos etc. În aceste sisteme pot avea loc doar fenomene fizice, ca dilatări, încălziri etc. Dizolvarea, evaporarea, topirea şi unele transformări alotrope duc la crearea de noi faze, deci sînt excluse.

b). Sisteme omogene din punct de vedere fizic şi eterogene chimic, compuse dintr-o singură fază cu mai mulţi componenţi, de exemplu, amestec de gaze, soluţii etc. Sînt posibile în acest caz transformările de la punctul a) precum şi reacţii chimice fără a se schimba numărul fazelor.

c). Sisteme eterogene din punct de vedere fizic şi omogene chimic compuse din mai mulţi componenţi şi o singură fază, de exemplu sistemul apă—gheaţă—vapori. Pot avea loc procese pur fizice ca mai sus şi treceri de la o fază la alta.

d). Sisteme eterogene din punct de vedere fizic şi chimic compuse din mai multe faze şi mai mulţi componenţi. Procesele posibile sînt pur fizice, treceri între faze şi reacţii chimice în interiorul fiecărei faze.

Grad de libertate sau varianţă. Prin *grad de libertate* se înţelege numărul factorilor variabili, presiune, temperatură şi concentraţii, care trebuie fixaţi, astfel încît echilibrul sistemului să fie complet definit. Numărul de grade de libertate creşte cu numărul componenţilor.

Cu aceste noţiuni, legea fazelor se poate enunţa astfel : numărul gradelor de libertate L este egal cu diferenţa dintre numărul componentelor C plus numărul variabilelor intensive n (presiune, temperatură, forţe electrice, magnetice etc.) şi numărul fazelor F.

$$L = C + n - F$$

sau întrucît variabilele intensive se reduc adesea la presiune şi temperatură :

$$L + F = C + 2 \tag{1}$$

Legea fazelor stabileşte numărul maxim de variabile care se pot alege în mod arbitrar spre a se păstra starea sistemului, pentru a nu rezulta faze noi.

J. W. Gibbs a demonstrat această lege căutînd condiţiile de echilibru termodinamic ale unui sistem izolat, folosind noţiunea de potenţial chimic. Aici se va folosi demonstraţia simplă a lui Müller (1907). Pentru un sistem format din C componente şi F faze, factorii care determină echilibrul sînt : presiunea, temperatura şi concentraţiile (p, t, c_1, c_2, $c_3 \cdots$). Se admite pentru simplificare că este vorba de un gaz care se dizolvă parţial în doi dizolvanţi nemiscibili. Vor fi deci trei componenţi şi trei faze. Se admite că c_0 este concentraţia gazului în faza gazoasă, c_1 şi c_2 concentraţia în primul şi în al doilea dizolvant. Din legile lui W. Henry şi W. Nernst rezultă :

$$\frac{c_1}{c_0} = K_1 ; \frac{c_2}{c_0} = K_2 \text{ deci } \frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2} = K \tag{2}$$

Constantele K_1, K_2 şi K sînt funcţii de presiune şi de temperatură : Deci :

$$c_1 = f_1(p, t, c_0);\; c_2 = f_2(p, t, c_0) \tag{3}$$

S-au stabilit astfel două relaţii între cele patru variabile ale sistemului p, t, c_1 şi c_2. Al cincilea factor, concentraţia c_0 nu este variabilă pentru că din legea gazelor perfecte rezultă :

$$pV = nRT,\; p = \frac{n}{V}RT = c_0RT \text{ sau } c_0 = \frac{p}{RT} \tag{4}$$

deci concentraţia gazului în faza gazoasă c_0 este o funcţie de presiune p. În concluzie, între factorii variabili p, t, c_1 şi c_2 nu s-au putut stabili decît două relaţii folosind toate legile cunoscute.

Din două relaţii cu patru necunoscute c_1, c_2, p, t nu se poate determina decît valoarea a doi factori variabili; ceilalţi doi nu se pot determina. Ei formează cele două grade de libertate ale sistemului. Variaţia lor determină variaţia echilibrului sistemului. Aplicarea formulei lui J. W. Gibbs pentru acest caz particular dă acelaşi rezultat :

$$L = C + 2 - F = 3 + 2 - 3 = 2.$$

Pentru cazul general cu C componente şi F faze, se generalizează cele de mai sus, în modul următor : Pentru un component care se distribuie între F faze se pot scrie ca mai sus $(F - 1)$ ecuaţii. Pentru C componente se pot scrie $C(F-1)$ ecuaţii cu care se calculează $C(F-1)$ factori variabili ai sistemului. Se pune problema care este numărul de factori variabili independenţi ai sistemului? Pentru aceasta se admite că se dizolvă într-o fază trei componente : A(a mol), B (b mol). şi C (c mol). Concentraţiile celor trei componente sînt date de relaţiile :

$$c_1 = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{a+b+c}};\; c_2 = \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{a+b+c}} \text{ şi } c_3 = \frac{\mathrm{c}}{\mathrm{a+b+c}} \tag{5}$$

Din cele trei concentraţii numai două sînt variabile independente, de exemplu c_1 şi c_2, deoarece a treia c_3 se poate calcula în funcţie de acestea :

$$c_3 = \frac{\mathrm{a+b+c-(a+b)}}{\mathrm{a+b+c}} = 1 - (c_1 + c_2) \tag{6}$$

deci dacă într-o fază sînt C componente, numai $(C-1)$ sînt variabile independente. Dacă sînt F faze în care intră C componente, va exista un număr de factori de concentraţie variabili independent, egali cu $F(C-1)$ şi deoarece la factorii de concentraţie mai trebuie adăugaţi şi ceilalţi doi factori variabili, presiunea şi temperatura care determină echilibrul sistemului, urmează că numărul de variabile independente este $F(C-1) + 2$.

Varianța sistemului va fi dată deci de diferența între numărul necunoscutelor și numărul ecuațiilor :

$$L = F(C-1) + 2 - C(F-1) = C + 2 - F \quad \text{sau}$$

$$L + F = C + 2.$$

Cînd intervin forțe capilare, electrostatice, electrodinamice, energie radiantă etc. care nu s-au luat în considerare la deducerea legii, aceasta nu se aplică.

SISTEME CU UN COMPONENT

Un singur component poate exista în stare lichidă, solidă sau gazoasă.

Cînd există un component și o fază, sistemul are două grade de libertate : $L = 1 + 2 - 1 = 2$. Sistemul se numește *bivariant*. Cei doi factori variabili sînt combinații, cîte două, din cele trei mărimi p, t și C. Sistemul bivariant, este reprezentat printr-o suprafață (v. fig. 272). Ca să se fixeze un punct de pe suprafață, trebuie să se dea două valori arbitrare celor două variabile dacă nu se depășesc limitele stabilite de curbe. Cu alte cuvinte se pot alege arbitrar doi factori, fără ca starea sistemului să se modifice.

Cu componentul apă se pot realiza trei sisteme cu cîte două faze (vapori-lichid, vapori-solid și lichid-solid). Fiecare sistem are un singur grad de libertate : $L = 1 + 2 - 2 = 1$. Sistemul se numește *monovariant*, De exemplu, dacă se alege arbitrar temperatura, atunci (în sistemul de coordonate $p-t$) presiunea are o valoare determinată. Alegerea arbitrară și a presiunii duce la modificarea stării sistemului. Sistemul monovariant este reprezentat (în sistemul de coordonate $p-t$) printr-o curbă.

Cu un component nu se poate realiza decît un sistem cu maximum trei faze. În cazul în care componentul este apa, sistemul constă din gheață, apa lichidă și vapori. Sistemul este *invariant* : $L = 1 + 2 - 3 = 0$. Sistemul nu are nici un grad de libertate. Este reprezentat într-o diagramă $p-t$ de un singur punct. Punctul respectiv se numește *punct triplu* (v. fig. 273). Alegerea arbitrară a unei mărimi distruge starea sistemului. Cu două componente se pot obține sisteme : invariante, monovariante, bivariante și trivariante.

Treceri între stările solid-lichid-vapori. *Fierberea și condensarea.* Solidele și lichidele au o anumită presiune de vapori. În acest caz se aplică ecuația E. Clapeyron-R.Clausius. Experiențele lui T. Andrews arată că unui gaz comprimat sub punctul critic îi crește presiunea pînă la punctul B (v. fig. 20), unde gazul începe să se lichefieze. Presiunea aceasta rămîne constantă la o anumită temperatură, pînă cînd tot gazul trece prin comprimare în lichid.

La punctul de fierbere presiunea de vapori este egală cu presiunea atmosferică.

Procesul fierberii este însoţit de absorbţia de căldură. Se numeşte *căldură latentă de vaporizare* cantitatea de căldură necesară pentru a trece un gram dintr-un lichid în stare de vapori. La condensarea unui gram din substanţa respectivă se degajă aceeaşi cantitate de căldură.

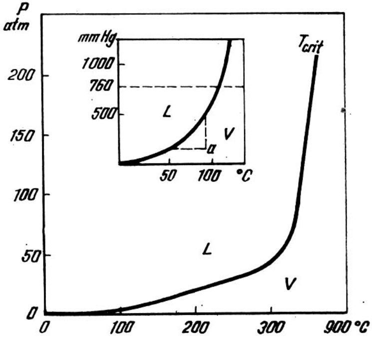


Fig. 272

Presiunea de vapori variază logaritmic cu temperatura (fig. 272). În medalion, variaţia presiunii de vapori a apei. Se observă că această curbă împarte diagrama în două părţi. Domeniul L corespunde lichidului (sau vaporilor saturanţi, metastabili), iar domeniul V corespunde vaporilor nesaturanţi. Curba permite, în primul rînd, citirea punctelor de fierbere ale lichidului la orice presiune. Atît domeniul V cît şi domeniul L conţin cîte o singură fază. Fiind vorba de o singură fază şi un singur component, sistemele au două grade de libertate şi sînt reprezentate printr-o suprafaţă. În aceste domenii se poate varia arbitrar (în anumite limite, adică fără a depăşi limitele date de curbă) atît presiunea cît şi temperatura, fără ca sistemul să-şi schimbe starea, adică fără a dispare faza respectivă sau fără să apară alta nouă. Se poate trece dintr-un punct al domeniului V, corespunzător unor vapori nesaturanţi în domeniul L, fie coborînd temperatura de-a lungul liniei orizontale pînă se atinge curba presiunii de vapori, fie ridicînd presiunea de-a lungul liniei verticale. Vaporii devin saturanţi şi se condensează. Fierberea lichidului determină trecerea din domeniul L

în domeniul *V*. Curba reprezintă echilibrul lichid-vapori și singurul loc unde coexistă cele două faze. Pe curbă sistemul posedă un singur grad de libertate. Dacă se fixează arbitrar o valoare a temperaturii, atunci există o singură valoare (fixă) a presiunii care să corespundă unui punct de pe curbă, și invers. Alegerea arbitrară, în același timp a presiunii și a temperaturii, nu mai asigură existența în echilibru a două faze.

Sublimarea. Solidele au o presiune de vapori mai mică decît lichidele.

Presiunea de vapori a solidului este funcție de temperatură. Curba respectivă se numește *curbă de sublimare.* Se numește *sublimare,* trecerea directă a solidului în vapori, fără apariția lichidului. Fenomenul este însoțit de absorbție de căldură. Se numește *căldură latentă molară de sublimare* cantitatea de căldură necesară sublimării unui mol de substanță. Variația presiunii de vapori cu temperatura este mică.

Sublimarea este un fenomen care are loc numai la suprafața solidului ; de aceea, solidele pot fi ușor încălzite deasupra temperaturii corespunzătoare presiunii de vapori de pe suprafața lor. Viteza de formare a vaporilor este mai mică decît transmisia energiei.

Astfel, dioxidul de carbon CO_2 sublimează la $-78°C$, la care presiunea sa de vapori este egală cu o atmosferă, pe cînd punctul de topire al dioxidului de carbon este $-56,7°C$. La punctul de topire presiunea de vapori este 5 atm.

Energia de sublimare poate fi mai mare decît energia de coeziune internă a elementelor din rețea formate de grupele de atomi. În acest caz la ruperea rețelei, grupele de atomi se reorganizează. Forța care leagă ionii NH_4^+ și Cl^- în rețea este mai mare decît cea care leagă protonul în ionul NH_4^+. La ruperea rețelei, acest proton se leagă de ionul Cl^- formînd NH_3 și HCl.

Energia de sublimare determină presiunea de vapori și deoarece la sublimare poate avea loc și o descompunere, presiunea de sublimare se mai numește *presiune de descompunere.* Sublimează : iodul, arsenul, trioxidul de diarsen, triclorura de aluminiu, diclorura de mercur, dioxidul de carbon, camforul, naftalina etc.

Topirea și cristalizarea. Presiunea de vapori a solidului variază după o curbă într-un sistem de coordonate în care pe ordonată este presiunea și pe abscisă este temperatura. Această curbă reprezintă starea de echilibru între solid și lichid. Pe curbă coexistă două faze. În afara curbei există cîte o singură fază. Sistemul este monovariant pe curbă și bivariant în afara acesteia.

Prin ridicarea temperaturii, o substanță cristalină își schimbă starea de agregare, la un punct fix, numit *punct de topire.* Punctul de topire este temperatura la care presiunea de vapori a solidului este egală cu presiunea atmosferică. Prin răcirea lichidului respectiv, cristalizarea are loc la aceeași temperatură. Topirea și cristalizarea sînt deci două fenomene inverse. La punctul de topire, solidul și lichidul sînt în echilibru. Punctul de

topire variază cu presiunea, însă mai puţin decît punctul de fierbere al lichidelor.

La punctul de topire se distruge reţeaua cristalină. F. A. Lindemann (1910) admite că procesul topirii se datoreşte unor vibraţii a căror amplitudine atinge valoarea maximă la punctul de topire.

Pe lîngă mobilitatea elementelor din reţea se iau în considerare defectele din reţea şi numărul de goluri (I. I. Frenckel) La punctul de topire numărul de goluri este mare, probabilitatea ca golurile să se alăture este mare şi apar în cristal adevărate cavităţi; structura reticulară devine instabilă şi are loc topirea. Formarea unor goluri reprezintă o creştere a dezordinii moleculare.

G. Tammann a arătat că în procesul cristalizării au loc două procese independente, paralele: formarea centrelor de cristalizare şi creşterea lor. Formarea centrelor de cristalizare depinde de temperatura de subrăcire. Formarea centrelor de cristalizare (cîteva sute de constituenţi) este normală la subrăcire, deoarece la această temperatură cristalul este mai stabil decît soluţia. Scăzînd temperatura peste valoarea optimă scade mobilitatea particulelor şi deci posibilitatea de a se forma centre de cristalizare. Creşterea cristalelor depinde de temperatura de subrăcire, existînd o valoare maximă optimă. Viteza de creştere este diferită de la o substanţă la alta. Cristalizarea sau solidificarea lichidelor are loc la o temperatură fixă, pentru o substanţă cristalină dată, numită punct de solidificare, egal cu punctul de topire al substanţei respective. Şi în acest caz este valabilă ecuaţia lui E. Clapeyron — R. Clausius.

Procesul de topire şi cristalizare este însoţit de schimb de căldură. În cazul topirii gheţii sînt necesare 79,8 cal pentru a topi 1 g gheaţă la 0°C şi a-l transforma în apă la aceeaşi temperatură. Dacă se răceşte cu o viteză constantă un lichid temperatura sa scade uniform pînă cînd se atinge punctul de solidificare. În acest punct, temperatura se menţine constantă atît timp cît mai există lichid.

Cînd tot lichidul s-a solidificat, temperatura scade din nou, continuu. Într-o diagramă temperatură-timp, răcirea unui lichid este reprezentată de o linie dreaptă întreruptă într-un palier la axa timpului, corespunzător temperaturii de solidificare.

Căldurile latente molare (sau entalpii molare) variază cu temperatura şi deci şi cu presiunea. Căldura latentă de sublimare (entalpia de sublimare) ΔH_s este suma căldurilor latente molare (entalpiilor) de topire ΔH_t şi vaporizare ΔH_v:

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \tag{7}$$

Căldura latentă molară de topire şi cea de vaporizare a apei sînt anormal de mari în raport cu alte lichide. În stare solidă şi în cea lichidă moleculele de apă sînt asociate şi este necesară o cantitate suplimentară de căldură pentru a rupe legăturile de hidrogen, după care trebuie să li se

dea adevărata căldură latentă de vaporizare. Ceea ce se măsoară obişnuit, constă din suma cantităţilor de căldură amintite mai sus.

Diagrama de faze a apei. Reprezentînd într-un sistem cu două axe rectangulare (fig. 273) variaţia presiunii de vapori cu temperatura pentru toate fazele pe care le poate da componentul apă, curba OB reprezintă presiunea de vapori a gheţii, curba OA reprezintă presiunea de vapori a apei, iar curba OC reprezintă variaţia punctului de topire al gheţii cu presiunea. În cazul apei, cu cît presiunea creşte, cu atît scade punctul de topire. În spaţiile limitate de curbe se află cîte o singură fază. Unei faze (de exemplu punctul X) i se pot schimba în mod independent atît temperatura cît şi presiunea în anumite limite determinate de curbe), fără ca sistemul (faza) să se modifice. Un sistem reprezentat în diagrama printr-o suprafaţă este bivariant. Aceasta decurge şi din legea fazelor. Fiecare domeniu conţine o singură fază (solid, lichid sau vapori) şi un singur component : $L + F = C + 2$; $L = 1 + 2 - 1 = 2$.

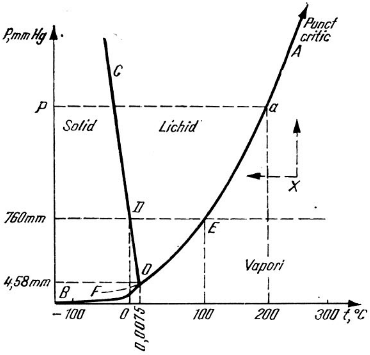


Fig. 273

Curba OA reprezintă condiţiile de echilibru între starea lichidă şi cea gazoasă; curba OB reprezintă condiţiile de echilibru între starea solidă şi cea gazoasă, iar curba OC reprezintă condiţiile de echilibru între starea solidă şi cea lichidă. Prelungirea punctată a curbei OA spre OF reprezintă presiunea vaporilor de apă a lichidului subrăcit. Este vorba deci de o stare de echilibru nestabil. Pe fiecare din curbele respective există cîte două faze şi un singur component. Legea fazelor aplicată acestui caz arată că sistemul este monovariant, adică se poate alege arbitrar o singură variabilă. De exemplu dacă se alege arbitrar temperatura de 200°C (v. fig.273), este necesar ca presiunea să aibă valoarea fixă P corespunzătoare punctului a pentru a avea un sistem în echilibru compus din două faze, lichidă şi vapori. Analog se poate discuta şi despre celelalte curbe care conţin sisteme bifazice. Punctul O este singurul punct în care pot coexista trei faze, cu un singur component. Din legea fazelor, cît şi de pe diagrama de mai sus, se poate trage concluzia că în acest punct sistemul este invariant, cu alte cuvinte există o anumită temperatură (0,0076°C) şi o anumită presiune (4,58 mm Hg) fixe la care pot exista în echilibru gheaţă, apă şi vapori.

Se observă că există o deosebire între punctul triplu O şi punctul D de topire al gheţii (0°C), cînd presiunea este de 760 mm Hg.

Variaţia temperaturii de topire a gheţii, se poate calcula cu ecuaţia E. Clapeyron - R. Clausius :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_t} \tag{8}$$

Pentru sistemul apă-gheaţă, la 0°C, valorile respective sînt următoarele : $T = 273$°K volumul molar al apei lichide, $V_l = 0{,}0180$ l, volumul molar al apei solide $V_s = 0{,}0196$ l şi $\Delta H_t = 1 \cdot 427{,}4$ cal/mol $= 5{,}9814 \cdot$ l $\cdot$ atm/mol.

Introducînd în formula (8), rezultă :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273\,(0{,}0180 - 0{,}0196)}{5{,}9814} = -\,0{,}0076 \text{ grd/atm.}$$

Înseamnă că dacă presiunea creşte cu o atmosferă, punctul de topire scade cu 0,0076 grade. Semnul minus provine din faptul că la punctul de topire volumul molar al solidului este mai mare decît cel al lichidului, sau densitatea solidului este mai mică decît a lichidului.

Comportarea aceasta a apei este însă o excepţie de la regula generală care arată că mărirea presiunii provoacă o mărire a punctului de topire. Se poate observa uşor din relaţia de mai sus, că există o proporţionalitate între variaţia celor două mărimi. Variaţiile sînt însă foarte mici : la 1000 atm, punctul de topire al gheţii scade cu −7,6°C (tabelul 147). Volumul gheţii, mai mare decît al apei, o face pe aceasta să plutească pe apa lichidă, ceea ce permite protejarea vieţii animalelor acvatice în timpul iernii cînd temperatura scade sub 0°C.

Tabelul 147. **Influenţa presiunii asupra punctului de topire**

Substanţa	p.t. °K	ΔH_t cal/g	$V_l - V_s$	ΔT pentru 1000 atm	
				calculat	observat
H_2O	273,2	79,8	−0,0906	− 7,5	− 7,4
CH_3COOH	289,8	44,7	+0,01595	25,0	24,4
Sn	505	14,0	+0,00389	3,40	3,28
Bi	544	12,6	−0,00342	− 3,56	− 3,55

Pe baza principiului lui H. Le Chatelier (1885) şi F. Braun (1886) (cînd se modifică unul din factorii determinanţi ai unui sistem în echilibru, acesta tinde să se opună variaţiei factorului considerat) se prevede că mărirea presiunii va antrena micşorarea volumului. Cu alte cuvinte, la o presiune mai mare va fi stabilă acea fază care are un volum mai mic. Solidele normale se comportă invers gheţii (care este un solid anormal) :

cînd presiunea crește este mai stabilă forma solidă, deoarece aceasta are un volum molar mai mic. În acest caz, punctele de topire urcă prin mărirea presiunii.

Diagrama echilibrului de faze a sulfului. Acest sistem are un singur component. Se cunosc două modificații alotropice ale sulfului : rombic și monoclinic. În cazul sulfului se pot realiza, deci, patru faze (două solide, una lichidă și una gazoasă). Sulful rombic trece în sulf monoclinic la 95,6°C și la presiunea obișnuită. Formele cristaline care se pot transforma reversibil la temperatura de transformare, se numesc *enantiotrope.* Fenomenul de transformare reversibilă a două forme cristaline una în alta se numește *enantiotropie.* Peste presiunea de 1290 atm, sulful devine monotrop. Sulful monoclinic se topește la 119,25°C și cel rombic la 151°C. Încălzind repede sulful rombic el se topește la 114,5°C. Această stare de echilibru metastabil este reprezentată în diagramă prin linii întrerupte. Punctul E(151°C, 1290 atm) reprezintă temperatura și presiunea maximă pînă la care poate exista sulful monoclinic (fig. 274). Curba AB reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului rombic cu temperatura, sau echilibrul sulf rombic — vapori (curba de sublimare a sulfului rombic). Curba BC reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului monoclinic sau echilibrul între sulful monoclinic și vapori (curba de sublimare a sulfului monoclinic). Curba CD reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului lichid în funcție de temperatură, sau echilibrul sulf lichid-vapori. Curba BE reprezintă variația presiunii de vapori a sistemului metastabil sulf rombic-sulf monoclinic, iar curba CE reprezintă variația presiunii de vapori a sistemului metastabil sulf monoclinic — sulf lichid și curba EF sistemul metastabil sulf rombic-sulf lichid. Aceste două curbe sînt asemănătoare curbei OC din cazul apei. Se observă că sulful se comportă normal, adică punctele de topire cresc cu creșterea presiunii. Din această cauză, curbele sînt înclinate spre dreapta.

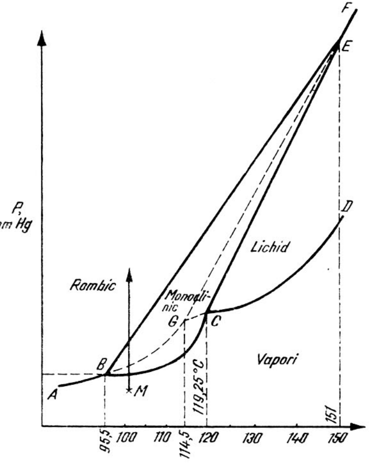


Fig. 274

Cu cîte trei din cele patru faze se pot realiza patru sisteme invariante, reprezentate prin punctele triple *B*, *C*, *E*, *G*. Punctul triplu *E* ce reprezintă sistemul sulf rombic-sulf monoclinic-vapori se referă la condițiile unui echilibru nestabil. Acest punct este cel care ar apărea dacă sulful monoclinic nu ar exista. În acest caz, sistemul sulf ar fi identic cu sistemul apă.

Cu cîte două din cele patru faze se pot realiza șase sisteme monovariante stabile, reprezentate în diagramă prin curbele *AB*, *BE*, *EF*, *CD*, *CE*, și *BC*. Se mai pot realiza următoarele sisteme monovariante, metastabile : sulf rombic-lichid (curba *GE*), sistemul sulf rombic-vapori (curba *BG*) și sistemul lichid-vapori (curba *GC*). Curbele *BE*, *CE* și *BC* delimitează o porțiune din sistem care reprezintă domeniul de stabilitate al sulfului monoclinic.

Cu cîte una din cele patru faze se pot realiza patru sisteme bivariante. Acestea sînt reprezentate în diagramă prin patru suprafețe, adică sulful rombic, sulful monoclinic, sulful lichid și vaporii de sulf.

Considerînd punctul *M* corespunzător fazei gazoase, se pot varia arbitrar, în anumite limite, permise de curbe atît presiunea cît și temperatura, sistemul fiind bivariant, fără a dispare faza. Menținînd temperatura corespunzătoare punctului *M* constantă și mărind presiunea peste limitele prevăzute de curbe, vaporii de sulf se solidifică transformîndu-se în sulf monoclinic, pentru ca ulterior acesta să se transforme în sulf rombic.

SISTEME CU DOUĂ COMPONENTE

Cu două componente se pot constitui mai multe sisteme fizice decît cu un component. Dacă numărul fazelor este 1, atunci sistemul posedă trei grade de libertate : presiunea, temperatura, și concentrația. Sistemul se poate descrie într-un spațiu cu trei dimensiuni (p, t, c). Cînd fazele sistemului nu sînt gaze, se studiază, experimental, diagrama temperatură-concentrație, întrucît presiunea se poate considera constantă și egală cu presiunea atmosferică. Cînd există două faze în sistem, acesta este bivariant și este reprezentat printr-o curbă. Cînd există patru faze, sistemul este invariant. El este reprezentat printr-un punct, numit *punct eutectic*, în care sînt prezente toate fazele sistemului. Punctul eutectic corespunde la o presiune, temperatură și concentrații fixe.

Sistemele cu doi componenți pot forma echilibre lichid-vapori, solid-lichid și solid-vapori (gaz). În clasificarea acestor sisteme se ține seama de faptul că solidele și lichidele sînt nemiscibile, miscibile sau parțial miscibile.

Există trei cazuri principale : a) cînd cele două componente nu formează combinații chimice, nici soluții solide ; b) cînd cele două componente formează compuși chimici și c) cînd cele două componente formează soluții solide. În cele ce urmează se prezintă cîte un exemplu.

Sistemul apă-clorură de amoniu. Admițînd că se operează în vase deschise și influența presiunii (presiunea atmosferică) este mică, se vor utiliza coordonate dreptunghiulare: temperatură-concentrații (fig. 275). Se pleacă de la o soluție diluată de clorură de amoniu, preparată la temperatura obișnuită, adică corespunzătoare punctului x. Scăzînd temperatura amestecului lichid de apă și clorură de amoniu, începe să se depună gheață la o temperatură inferioară temperaturii de 0°C, punctul de solidificare al apei pure. Punctul de solidificare al soluției de clorură de amoniu depinde de concentrație. Depunîndu-se gheață în punctul x_1 soluția devine mai concentrată și punctul de solidificare scade, înscriindu-se pe o diagramă AB. Scăderea punctului de solidificare este proporțională cu concentrația în primă aproximație, conform legii lui F. M. Raoult.

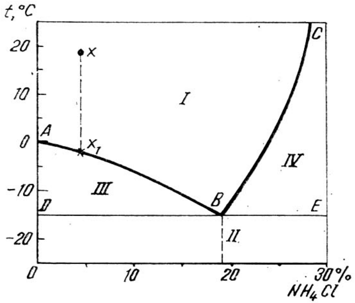


Fig. 275

Scăzînd temperatura în continuare se ajunge la punctul B, cînd sînt prezente patru faze: soluția, gheața, clorura de amoniu, și vaporii de apă. În acest punct, sistemul este invariant. Punctul se numește *eutectic* (limba greacă = topire ușoară). Amestecul care cristalizează se numește *amestec eutectic* sau simplu *eutectic*. Pentru o concentrație a soluției de clorură de amoniu mai mare decît punctul eutectic, punctul de solidificare scade o dată cu scăderea concentrației. Se separă în acest caz, la diferite temperaturi, clorura de amoniu ca fază solidă. Curba BC reprezintă curba de solidificare a unor soluții de concentrație mai mare decît cea care corespunde punctului eutectic, sau curba de solubilitate a clorurii de amoniu în funcție de temperatură. Curbele AB și BC reprezintă curbele de echilibru între solidele respective pure și soluții de compoziții variabile. Aceste curbe se numesc *diagrame de fază*.

De-a lungul curbei AB sînt prezente trei faze: soluția, gheața și vaporii de apă. Sistemul este monovariant. Diagramele de fază împart sistemul în patru regiuni: 1) în regiunea superioară ABC, notată I, este stabilă faza lichidă; 2) în regiunea sub DBE, notată II, este stabil un amestec de compoziție variabilă de solide (gheață + clorură de amoniu) deoarece punctul B este temperatura minimă la care mai poate exista soluție; 3) în regiunea ABD, notată III, este stabil solidul gheață cu o soluție de compoziție variabilă de apă și clorură de amoniu și 4) în regiunea BCE, notată IV, este stabil solidul clorură de amoniu cu o soluție de compoziție variabilă.

La punctul eutectic compoziţia este constantă (19% greut. NH_4Cl). Totuşi, nu este vorba de un compus pur întrucît se pot observa cele două componente cristalizate diferit.

Curbele menţionate explică proporţiile amestecurilor răcitoare. Se presupune că se amestecă gheaţă cu clorură de amoniu. Sistemul acesta nu este în echilibru decît la temperatura corespunzătoare concentraţiei respective care se găseşte pe diagrama AB, dacă concentraţia se găseşte între aceste limite. Sistemul tinde spre starea de echilibru prin formarea soluţiei şi scăderea temperaturii. Însă a tinde spre punctul de pe curba AB ce corespunde compoziţiei sistemului, înseamnă a topi gheaţa care era la 0°C. Cantitatea de căldură necesară este tocmai căldura de topire a gheţii. Aceasta se ia din mediul ambiant care se răceşte. Aşa se explică de ce un amestec de gheaţă şi clorură de amoniu este un amestec răcitor. Cea mai mare eficacitate o prezintă un amestec de circa 19% clorură de amoniu, corespunzător punctului eutectic, care produce o temperatură de circa −16°C. Acest fenomen este folosit în timpul iernii cînd se împrăştie pe stradă sare pentru a topi gheaţa.

Dacă temperatura ambiantă este sub −16°C, sistemul nu mai evoluează spre starea de echilibru prin formarea unei soluţii şi gheaţa nu se mai topeşte.

Sistemul clorură de fier (III) — apă. Acest sistem a fost studiat de H. W. Roozeboom (1892). Se observă (fig. 276) că sistemul conţine cinci puncte eutectice. Se formează în sistem combinaţii chimice. Punctul de topire al combinaţiei va fi situat la un maxim al curbei de topire, numit *punct distectic* sau *punct congruent*. În cazul sistemului $Fe_2Cl_2-H_2O$, se observă patru puncte distectice corespunzătoare combinaţiilor: Fe_2Cl_6. $12H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7\ H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ şi $Fe_2Cl_6 \cdot 4\ H_2O$. Porţiunea haşurată din sistem se referă la un amestec în proporţiile stabilite de abscisă ale $Fe_2Cl_6 \cdot 12\ H_2O$ şi $Fe_2Cl_2 . 7\ H_2O$. Analog se poate raţiona şi pentru celelalte porţiuni. Punctul eutectic E, de exemplu, corespunde unui amestec de compuşi definiţi $Fe_2Cl_6 \cdot 7\ H_2O$ şi $Fe_2Cl_6 \cdot 5\ H_2O$. Pe măsură ce scade cantitatea de apă din sistem, creşte punctul de topire.

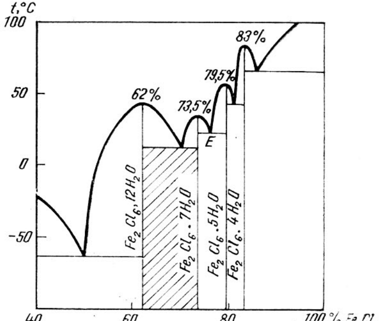


Fig. 276

Soluții solide cu două componente. Un amestec care se separă cu compoziții diferite, la temperaturi diferite, sub forma unei faze omogene, se numește *soluție solidă*. Se menționează că cele expuse aici, la soluțiile solide, sînt valabile la soluțiile lichide.

Substanțele diclorură de plumb $PbCl_2$ și dibromură de plumb $PbBr_2$, de exemplu, sînt complet miscibile atît în fază lichidă cît și în cea solidă (fig. 277). Temperaturile de solidificare și de topire sînt date de curbele de solidificare și de topire. Răcind o topitură de compoziție x, ea începe să se solidifice la temperatura t_1. Solidul ce se separă are compoziția S_1. Temperatura scăzînd la t_2 solidul separat are compoziția între S_1 și S_2. Lichidul rămas are compoziția între L_1 și L_2. Deci, la început solidul separat are mai multă diclorură de plumb $PbCl_2$, iar lichidul rămas mai multă dibromură de plumb $PbBr_2$. Cînd se solidifică complet, solidul S_2 are compoziția lichidului din care a plecat.

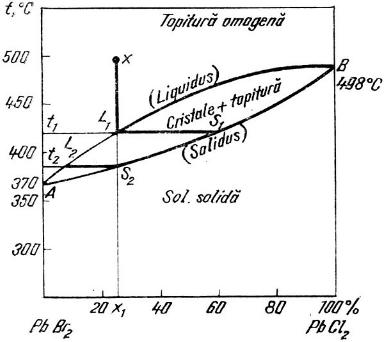


Fig. 277

Dacă se pleacă de la un amestec solid al celor două componente de compoziție x_1 și i se ridică temperatura la t_2 corespunzătoare compoziției S_2, acest amestec solid dă o soluție de compoziție L_2 mult mai bogată în dibromură de plumb $PbBr_2$ decît solidul de la care s-a plecat.

Soluțiile solide se formează în cazul în care substanțele componente au constituție chimică asemănătoare, nu reacționează între ele, sînt izomorfe, sînt complet miscibile și au volume apropiate.

Distilarea fracționată. Un sistem format din doi componenți miscibili în orice proporție în fază lichidă conține două faze (una lichidă și cealaltă gazoasă). Varianța sistemului este :

$$L = C + 2 - F = 2$$

Dacă se menține constantă temperatura sau presiunea (de obicei), sistemul este monovariant :

$$L = C + 2 - F = 1$$

Variind compoziția în stare lichidă se modifică presiunea de vapori. În acest caz este vorba de echilibrul lichid-vapori.

Sistemul din doi componenţi lichizi miscibili în orice proporţie se poate prezenta astfel:

a) Nu prezintă punct de fierbere constant.
b) Prezintă un maxim în punctul de fierbere.
c) Prezintă un minim în punctul de fierbere.

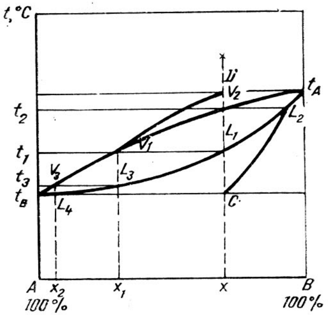


Fig. 278

Temperaturile de fierbere a două lichide miscibile în stare pură sînt t_A şi t_B (fig. 278).

Substanţa *A* are presiunea de vapori cea mai mare. Încălzind un amestec lichid de compoziţie x la temperatura t_1 va începe să fiarbă şi va emite vapori de compoziţie V_1. Punctele L_1 şi V_1 sînt conjugate izoterm. Cele două faze sînt în echilibru la temperatura t_1. Distilînd lichidul de compoziţie x pînă la sfîrşit, distilatul va avea aceeaşi compoziţie ca şi lichidul de la care s-a plecat. În acest caz, temperatura creşte pînă la t_A continuu, cînd distilarea se termină. Mersul distilării este reprezentat de curba V_1D. Răcind un amestec de vapori de compoziţie x pînă la punctul V_2 corespunzător temperaturii t_2, apare prima picătură de lichid bogată în component B. Condensarea vaporilor V_2, începută la temperatura t_2, se va termina la temperatura t_B cînd compoziţia lichidului va fi x şi curba distilării este reprezentată de L_2C.

Lichidul volatilizat la temperatura t_1 dă vapori de compoziţie V_1. Dacă aceştia sînt condensaţi ei vor da un lichid L_3 de aceeaşi compoziţie x_1 şi mai bogat în componentul mai volatil decît x. Acesta încălzit din nou intră în fierbere la temperatura t_3 şi dă vaporii V_3 de compoziţie x_2, care condensaţi, dau un lichid şi mai bogat în componenta B. După un număr de astfel de operaţii se obţine în distilat componenta B.

În coloanele de distilare nu se urmărește evaporarea sau condensarea totală a unei fracțiuni, ci se urmărește rectificarea fiecărei fracțiuni. Vaporii ce se urcă în coloană vin în contact cu lichidul care curge în contracurent (refluxul). Pe un taler oarecare răcirea vaporilor de compoziție V_1 nu are loc pînă la temperatura t_3, corespunzător lichidului L_3 ci pînă într-un punct intermediar unde există în amestec lichid și vapori, la care corespund vapori uscați de compoziție intermediară între V_1 și V_3, care pe celălalt taler se condensează din nou pînă într-un punct intermediar etc; se pot separa astfel diferitele componente.

Curbele presiunii de vapori și cele de fierbere pot prezenta un minim sau maxim. D. P. Konovalov (1881) a studiat aceste cazuri, cunoscute sub numele de curbele Konovalov.

Amestecul apă-alcool, apă-piridină, apă-alcool propilic prezintă un minim C al temperaturii de fierbere (fig. 279).

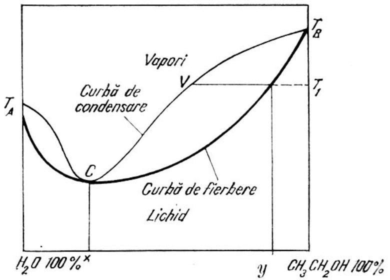


Fig. 279

În acest caz există un lichid de compoziție x, care distilă la o temperatură fixă, ca o substanță definită. Acest amestec se numește azeotrop (în limba greacă = a fierbe neschimbat). Curbele de condensare și de fierbere au un minim care se confundă.

Dacă un amestec lichid de compoziție y este distilat, vaporii săi (distilatul) vor avea compoziția V_1 la temperatura T_1 adică vaporii tind spre compoziția punctului C pe cînd lichidul (reziduul) spre substanța pură B. Presupunînd că vaporii se îndepărtează continuu se ajunge să se separe în reziduu substanța pură B în exces, în punctul t_B. Pe partea stîngă a diagramei un astfel de procedeu duce la substanța pură A.

Deci, prin distilare fracționată, în acest caz, se poate obține în reziduu substanța aflată în exces. Distilatul, însă, tinde spre amestecul azeotrop C care distilă ca o substanță pură, deși variația compoziției sale cu

presiunea arată că este un amestec. Deci, în cazul curbelor cu minim, reziduul este o substanță pură, iar distilatul un azeotrop.

În cazul curbelor cu maxim, care se aseamănă exact cu cele de mai sus, cu deosebirea că C este un maxim, distilatul este o substanță pură, iar reziduul, un azeotrop.

Abscisa punctului azeotrop variază cu presiunea. În cazul azeotropului pozitiv (cu minim), alcool (95,6 % vol) — apă, pentru a obține alcool mai concentrat se poate distila la o temperatură mai joasă sub presiunea redusă. Un alt procedeu este următorul : la amestecul alcool-apă se adaugă benzen. Prin distilare se separă un amestec ternar care conține practic toată apa. Amestecul binar alcool-benzen nu mai posedă un punct azeotrop. Există și alte metode pentru separarea amestecurilor azeotrope.

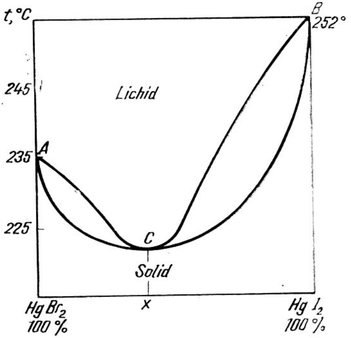


Fig. 280

Acizii halogenați formează cu apa amestecuri azeotrope cu punct de fierbere maxim (tabelul 148).

Tabelul 148. **Amestecuri azeotrope**

Acidul	p. f. constant °C	Densitatea	Conținutul în acid %
HF	120	1,14	35,4
HCl	110	1,10	20,2
HBr	126	1,49	47
HI	127	1,70	57

Cele trei cazuri valabile pentru soluții lichide (fără punct de fierbere constant, cu minim și maxim) sînt valabile și pentru soluțiile solide. De exemplu amestecul diiodură de mercur și dibromură de mercur prezintă un punct de topire minim (fig. 280). În acest caz este vorba de un echilibru lichid-solid.

Disocierea hidraților salini. Studiul echilibrului solid-vapori necesită luarea în considerare a presiunii. Un astfel de sistem este descris în general de trei axe rectangulare compoziție-presiune-temperatură. De obicei se

utilizează și în acest caz diagrame de suprafață în care se iau în considerare cîte două variabile ($p-t$, $p-c$, $t-c$).

Se știe că sulfatul de cupru formează trei hidrați și anume cu cinci, cu trei și cu o moleculă de apă. Aplicînd legea fazelor și ținînd seamă de faptul că sînt doi componenți în sistem ($CuSO_4$ anhidru și apă) și trei faze (două solide și una gazoasă) se obține:

$$L = 2 + 2 - 3 = 1$$

Sistemul este monovariant, adică are un singur grad de libertate, care este temperatura.

Dacă se alege o temperatură oarecare, presiunea de vapori va lua o valoare fixă, corespunzătoare echilibrului sistemului. Pentru altă temperatură corespunde altă presiune de vapori. Se poate discuta sistemul variind presiunea. De exemplu, deshidratînd lent într-un exsicator sulfatul de cupru cu cinci molecule de apă la 25°C, presiunea de vapori p_5 de 7,8 mm Hg rămîne constantă atît timp cît există un echilibru între $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și $CuSO_4 \,.\, 3\,H_2O$, pe palierul AB (fig. 281). Cînd sistemul nu conține apă mai multă decît sistemul $CuSO_4 . 3\,H_2O$, presiunea scade la $p_3 = 5{,}6$ mm Hg. Palierul CD corespunde echilibrului $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ — $CuSO_4 \,.\, H_2O$. Cînd sistemul a pierdut apă astfel încît acesta să corespundă compoziției $CuSO_4 \,.\, H_2O$, presiunea scade la $p_1 = 0{,}8$ mm Hg pe palierul EF. După aceea, presiunea de vapori a apei scade la zero în punctul G pentru sulfatul anhidru.

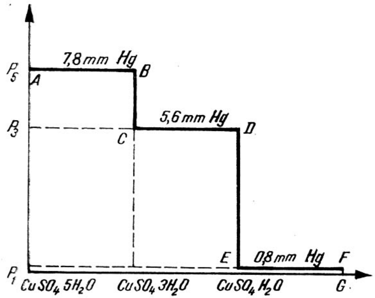


Fig. 281

Analiza termică. Substanțele care formează un sistem solid-lichid pot fi metale. Metalele în stare topită sînt complet miscibile, parțial miscibile sau nemiscibile (Al — Pb, Ag — Fe, Te — Pb) și cu lacune de miscibilitate. Amestecurile omogene topite, la solidificare formează soluții solide (tot omogene) sau se pot separa faze solide. Acestea sînt formate din metale pure, din soluții solide sau din combinații. Curba de răcire a unui metal pur sau amestec eutectic are un singur palier. Cînd apar soluții solide cu maxim sau minim, în curba de răcire apare o dreaptă cu înclinație diferită. Dacă sistemul de soluții solide este legat printr-un minim sau maxim la punctul minim sau maxim curbele de răcire prezintă un singur palier, ca un compus pur.

Analiza termică constă în răcirea unei topituri de diferite concentrații cu o viteză constantă, în scopul stabilirii diagramelor de topire (curbele de răcire). Răcirea unei topituri (lichide) de compoziție cunoscută, cu o viteză uniformă, are loc în mod continuu, pînă în momentul în care

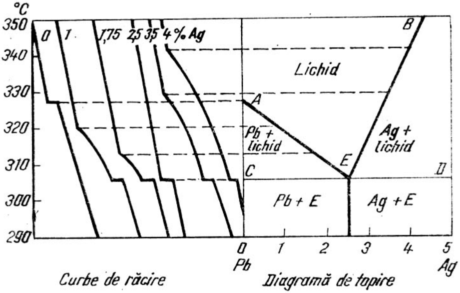


Fig. 282

aceasta începe să se solidifice. În acest moment temperatura rămîne constantă pînă cînd întreaga masă cristalizează. După acest moment, întreaga masă solidă se răcește în mod continuu în timp. Pe palier temperatura rămîne constantă, deși în timpul solidificării metalul pierde căldură prin radiație și convecție, deoarece se degajă căldura de cristalizare sau la topire, căldura de topire.

Sistemul Pb-Ag (fig. 282) a fost analizat de Heycock și Neville (1897). Curbele de răcire ale acestui sistem conțin, un singur palier, cînd este vorba de amestecul eutectic (2,5% Ag), Pb sau Ag pur. Alte curbe posedă două paliere, diferit înclinate, unul la care începe cristalizarea componentului în exces față de punctul eutectic și care reprezintă de fapt o schimbare a înclinării curbei de răcire, și altul orizontal corespunzînd punctului eutectic. Metalele și aliajele au o presiune de vapori neglijabilă și sînt puțin compresibile atît în stare solidă cît și în stare lichidă, motiv pentru care se poate neglija influența presiunii.

În legea fazelor, în locul cifrei 2 apare cifra 1. Deci $L + F = C + 1$. De exemplu, în cazul sistemului Ag-Pb în domeniul „lichid" există o singură fază cu două componente. Numărul gradelor de libertate este doi. Legea arată că pot varia în anumite limite atît temperatura cît și concentrația, fără ca numărul fazelor să se modifice. În acest domeniu sistemul este bivariant. Pe curbele AE și BE, fiind două faze (lichid și metalul solid în exces față de punctul eutectic), sistemul este monovariant. Se pot fixa arbitrar fie temperatura (cînd concentrația este determinată) fie concentrația (cînd temperatura este determinată), pentru a nu dispărea faze din

sistem. În punctul eutectic E sînt prezente trei faze (Ag, Pb solide și lichidul). Sistemul este invariant. Există deci o temperatură și o concentrație fixă la care pot exista trei faze. Schimbarea valorilor unuia din factori atrage dispariția unor faze din sistem. Sub dreapta CD sistemul este bivariant.

SISTEME CU TREI COMPONENTE

Dacă cei trei componenți ai unui sistem constituie o singură fază, atunci numărul gradelor de libertate va fi: $L = 3 + 2 - 1 = 4$. Se obțin deci patru factori variabili: temperatura, presiunea și două concentrații. De obicei, presiunea fiind cea atmosferică, se consideră constantă.

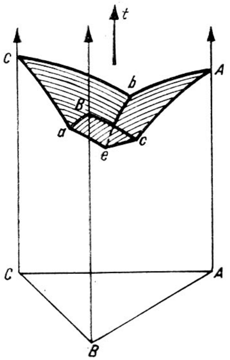


Fig. 283

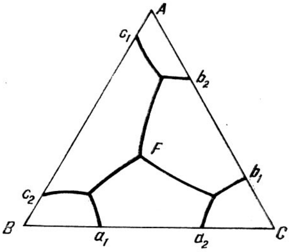


Fig. 284

În acest caz, se folosește diagrama de faze triunghiulară, propusă de J. Willard Gibbs (1876) și alții, pentru a defini proporțiile componenților A, B, C.

Spre a indica și influența temperaturii se folosește o prismă triunghiulară. Diagramele de faze permit să se reprezinte variațiile izoterme și izobare ale compoziției. Se observă neglijarea fazei de vapori (fig. 283). Cele mai importante cazuri sînt: a) cei trei componenți cristalizează în stare pură, fără a forma cristale mixte și nici compuși chimici. În acest caz, în sistem apar trei eutectice binare *a*, *b*, *c* și un eutectic ternar *e*. Curbele *ce*, *ae* și *be* se numesc curbe eutectice ternare. Influența temperaturii rezultă din fig. 283; *b*) cele trei componente formează cristale mixte,

dar nu se combină între ele ; c) cele trei componente se combină între ele formînd compuși binari (fig. 284) sau ternari (fig. 285). Diagrama de faze din fig. 286 prezintă cazul cînd cei trei compuși solubili în stare

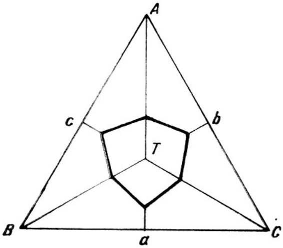


Fig. 285

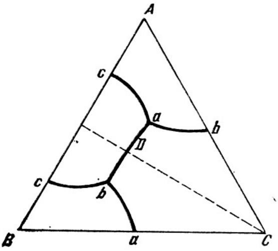


Fig. 286

lichidă, în toate raporturile, formează un compus binar D între A și B. De-a lungul liniei *CD* se separă amestecuri ce conțin componenții A și B în același raport ca și în compusul binar D.

18

STAREA COLOIDALĂ

Încă înainte de apariția termenului de coloid introdus de T h o m a s G r a h a m (1861) s-au descoperit o serie de fenomene legate de proprietățile coloizilor : fenomenele de adsorbție a coloranților pe cărbune (T. E. L o v i ț — 1787), electroforeza (F. E. R e i s s — 1807), mișcarea browniană (R. B r o w n — 1827), peptizarea (F. S e l m i — 1847), difuziunea luminii în solii de aur (M. F a r a d a y — 1857) etc.

În perioada următoare, chimia coloidală s-a dezvoltat din punct de vedere teoretic. W. Th o m s o n (1871) a pus bazele termodinamicii suprafețelor, iar J. W. G i b b s (1876) a pus bazele termodinamicii fazelor și adsorbției. În anul 1905, A. E i n s t e i n a descoperit legea mișcării browniene. Trei ani mai tîrziu, J. P e r r i n a determinat numărul lui A v o g a d r o studiind distribuția unor particule coloidale în raport cu înălțmea. N. S e i d e n t o p f și R. Z s i g m o n d y (1903) au inventat ultramicroscopul, iar în anul 1916 I. L a n g m u i r, balanța bidimensională.

S-a arătat că starea coloidală este generală (P. P. W e i m a r n — 1911). Ulterior s-au descoperit detergenții (A. R e i c h l e r — 1913) și substanțele macromoleculare (N. S t a u d i n g e r — structura cauciucului — 1922). Au fost descoperiți indicatorii de adsorbție (K. F a j a n s — 1923) aplicați în chimia analitică de I. M. K o l t h o f f (1927), electroforeza (S. E. L i n d e r și N. P i c t o n — 1892; A. T i s e l i u s — 1937), fenomenul de coacervare (H. G. B. d e J o n g și H. R. K r u y t — 1929), ultracentrifuga (T. S v e d b e r g — 1925) etc. M. von S m o l u c h o w s k i a descoperit fluctuațiile în același timp cu A. E i n s t e i n etc.

O contribuție importantă la dezvoltarea chimiei coloidale au adus A. V. D u m a n s k i, P. A. R e h b i n d e r, E. A n g e l e s c u etc.

Noțiunea de coloid. T. G r a h a m (1861) a clasificat substanțele după viteza de dializă printr-o hîrtie de pergament, în cristaloizi, care trec cu viteză mare, și coloizi, care difuzează cu viteză foarte mică (în limba greacă *kolla*=clei). Abia spre sfîrșitul secolului trecut, noțiunea de substanță coloidă s-a conturat mai precis. Între substanțele coloide și cele cristaloide

nu există o limită netă și în loc de a considera substanțe coloide, este mai real a se spune stare coloidă a unei substanțe. Practic, din orice substanță se poate obține o soluție coloidă.

Chimia coloidală se ocupă cu studiul sistemelor disperse. Un sistem dispers este format dintr-un mediu dispers corespunzător dizolvantului unei soluții adevărate și o fază dispersă corespunzînd substanței dizolvate.

Sistemele disperse se pot clasifica, după starea de agregare a mediului dispergent și a fazei disperse, în nouă categorii : $l-s$, $l-l$, $l-g$, $s-s$, $s-l$, $s-g$, $g-l$, $g-g$ și $g-s$ unde s-a notat l = lichid, s = solid, g = gaz. Cîte un exemplu de fiecare sistem în ordinea de mai sus, sînt : suspensiile, emulsiile, spumele, suspensie solidă (sticla colorată), gelurile, spumele solide, fumul, norii și amestecuri moleculare de gaze (tabelul 149).

Tabelul 149. **Determinarea unor sisteme : suspensii mecanice, coloidale și moleculare**

Mediul dispersant	Fază dispersă	Suspensii mecanice	Sisteme coloide	Sisteme moleculare
Gaz	gaz	—	—	Amestec de gaz
	lichid	Ploaie, ceață	Ceață	—
	solid	Praf, fum	Aerosol	—
Lichid	gaz	Spumă	Spumă	Gaze adsorbite sau dizolvate
	lichid	Emulsii grosolane	Emulsii coloidale	Soluții
	solid	Suspensii mecanice	Soluții coloidale	Soluții
Solid	gaz	Spume solide	Spume solide	Gaze adsorbite
	lichid	Minerale cu ocluziuni lichide	Spume solide	Apă de cristalizare
	solid	Amestecuri uscate	Sol solid	Aliaje, cristale mixte

Sistemele disperse sînt sisteme polifazice cu interfețe foarte mari. Sistemele monofazice sînt omogene. Există două cazuri extreme de sisteme disperse. În primul caz sînt soluțiile moleculare care reprezintă un amestec omogen unde faza dispersată este divizată în mediul dispergent pînă la dimensiuni moleculare sau atomice. În extrema cealaltă se găsesc suspensiile. Acestea sînt sisteme bifazice eterogene, în care particulele dispersate se observă la microscop, se pot reține pe hîrtia de filtru și sedimentează sub acțiunea gravitației etc.

Dispersiile coloide adică soluțiile coloide numite și soli se consideră intermediare între aceste două cazuri. Dispersiile coloide sînt „aparent omogene", în realitate sînt microeterogene (numai faza dispersă) și nu se observă decît la ultramicroscop ; ele trec prin filtrele obișnuite, difuzează cu o viteză mai mică decît moleculele sau ionii, nu trec prin membrane

adică nu dializează și prezintă fenomenul Tyndall etc. Suspensiile obișnuite au dimensiuni de ordinul a 1000 Å (100 mμ pe cînd ionii și moleculele obișnuite au dimensiuni de circa 10 Å (1 mμ). Particulele coloide posedă deci dimensiuni între 1 și 100 mμ.

Numărul de atomi din care poate fi formată o particulă coloidă variază între limite foarte largi (10^3-10^9). Particulele coloide se mai numesc micele (J. Duclaux — 1908).

PREPARAREA SISTEMELOR COLOIDE

Sistemele coloide se prepară prin dispersare și prin condensare. Dispersarea coloidă se deosebește de dizolvarea propriu-zisă moleculară. Între mediul dispers și faza dispersă pot avea loc interacțiuni (coloizi liofili), stabilindu-se anumite legături, sau pot să nu apară interacțiuni (coloizii liofobi), să nu se stabilească legături. Liofilia și liofobia sînt legate de structura particulelor și influențează modul de preparare al sistemelor coloide. Metoda dispersării decurge spontan la sisteme liofile și într-un mod diferit la cele liofobe.

Condensarea este legată de formarea unei noi faze cu consum de energie latentă, de prezența unor germeni de cristalizare formați de micro- sau submicroparticule, care se găsesc ca impurități în mediu. Condensarea poate avea loc în jurul îngrămădirilor statistice formate prin fluctuațiile densității. Apariția unei noi faze se produce cînd parametrii de care depinde schimbarea (p, t, c etc.) depășesc mult valoarea teoretică de echilibru, cînd se produce o suprasaturare, o subrăcire etc.

Cînd crește concentrația sau presiunea, probabilitatea de distrugere a particulelor scade și crește cea de formare a germenilor. La un moment dat, formarea germenilor decurge spontan și schimbarea de stare are loc

W. Ostwald a stabilit că trecerea între două stări stabile se face prin intermediul unei stări metastabile cu conținut superior de energie (regula treptelor).

F. Haber a arătat că formarea cristalelor este determinată de raportul între viteza de formare a germenilor și viteza de ordonare (regula Haber). Printr-o precipitare rapidă, Haber a separat substanțele cristaline sub formă amorfă.

B. Tammann a arătat că viteza formării germenilor și a noii faze trece prin maxime cînd temperatura variază. De asemenea P. P. Weimarn a stabilit că gradul de dispersie al produșilor insolubili rezultați dintr-o reacție trece printr-un minim cînd concentrația variază continuu. Cu soluții de concentrație sub 0,001 N, sulfatul de bariu $BaSO_4$ precipitat este un sol. Deci raportul între viteza de formare a germenilor din embrion și viteza de creștere a acestora are o importantă semnificație.

P. P. Weimarn (1908) a arătat că viteza de formare a germenilor este proporțională cu concentrația și invers proporțională cu solubilitatea :

$$v_1 = K_1 \frac{(c - s)}{s} \quad (1)$$

unde v_1, este viteza de condensare a moleculelor și ionilor în particule coloide ; c — concentrația momentană ; s—solubilitatea, K_1 — o constantă. Viteza de creștere a particulelor v_2 este egală cu viteza de difuziune a reactanților spre germenii respectivi, dată de legea lui A. E. Fick :

$$v_2 = K_2 (c - s) \quad (2)$$

Dacă viteza de condensare este mare, substanța se separă din soluție sub formă de particule foarte mari. Cînd viteza de condensare v_1 este de ordinul a 1 pînă la 200000 și K_1 aproximativ 1, particulele se separă de dimensiuni coloide. Viteza de condensare poate crește, mărind concentrația c și micșorînd solubilitatea s adică lucrînd cu dizolvanți în care solubilitatea este mică.

Din lucrările lui W. Ostwald (1897), H. Freundlich (1932) etc. rezultă că razele germenilor în jurul cărora condensarea decurge spontan sînt de circa 14 Å. Formarea germenilor și raza lor este influențată de sarcinile electrice, de suprafața vasului, de substanțe tensioactive, de adaosuri și de impurități în general.

Germenii de cristalizare pot fi introduși din afară prin însămînțare.

Prepararea sistemelor disperse prin condensare. Solii anorganici insolubili se obțin prin reacții de precipitare, de dublu schimb, de oxido-reducere și de hidroliză, adică prin condensare chimică.

Reacții de dublu schimb. Una dintre aceste reacții este :

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

Precipitînd cu exces de KI se formează hidrosolul AgI încărcat electronegativ care are formula : $(AgI)_m nI^-$, pe cînd cu un exces de $AgNO_3$ hidrosolul care se formează este încărcat electropozitiv și are formula $(AgI)_m nAg^+$.

Este cunoscută reacția de formare a sulfurilor coloide :

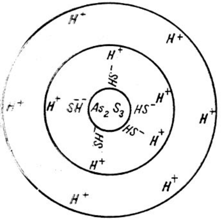


Fig. 287

$$2\ As(OH)_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 6\ H_2O$$

Se folosește un curent de hidrogen sulfurat, la rece. Micela este formată dintr-un nucleu și un stabilizator (fig. 287). Particula conține în nucleu un număr variabil de molecule greu solubile $(As_2S_3)_m$. Electrolitul dizolvat (H_2S) este legat prin forțe de adsorbție de nucleul micelei și servește ca

stabilizator al acestuia. Nucleul $(As_2S_3)_m$ adsoarbe n ioni HS^- încărcîndu-se astfel negativ. Ionii H^+ (contraionii) sînt atrași de nucleul încărcat negativ $(As_2S_3)_m\,nHS^-$. O parte sînt adsorbiți pe suprafață, iar altă parte se repartizează pe un strat exterior în mediul lichid. Solul de trisulfură de diarsen este de cîteva zeci de milimicroni. Cînd solul este stabilizat cu H_3AsO_3 se încarcă negativ.

Acidul silicic coloidal se formează în reacția:

$$Na_2SiO_3 + 2\ HCl = H_2SiO_3 + 2\ NaCl$$

Solii de acid silicic se formează fie în soluție acidă, fie în soluție bazică. Majoritatea sînt electronegativi și au formula $(SiO_2)_m nSiO_3^{2-}$. Cei obținuți în mediu foarte acid sînt electropozitivi. G. J a n d e r (1941) a obținut prin difuziune produși micromoleculari ca H_2SiO_3, $H_2Si_2O_5$.

Reacții de oxido-reducere. Prin aceste reacții se obțin metale în stare coloidă, soli de sulf, selen și telur. Cea mai cunoscută este purpura lui A. Cassius (1685):

$$2HAuCl_4 + 3\ SnCl_2 = 3\ SnCl_4 + 2\ Au + 2\ HCl$$

Solii de aur sînt colorați în roșu; solii de argint sînt galbeni; cei de platină, galbeni-bruni, iar cei de paladiu — negri. Reducerea sărurilor metalice se poate face și cu ajutorul curentului electric în atmosferă de hidrogen sub formă de descărcări obscure. S. M i y a m o t o (1936) a obținut în acest fel soli de Au, Ag, Pt, Pb, Sb, As, Te etc.

H. W. F. W a c k e n r o d e r (1846) a preparat un gel de sulf coloidal prin reacția dintre două soluții de H_2S și SO_2.

Se poate reduce acidul selenos la selen coloidal cu: zahăr, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $TiCl_3$, SO_2, $NaHSO_3$, H_3PO_2:

$$Na_2SeO_3 + 4\ TiCl_3 + 6\ HCl = 4\ TiCl_4 + 3\ H_2O + Se + 2NaCl$$

Prin oxidare se poate prepara un sol de sulf din hidrogen sulfurat. Oxidarea anodică a fost folosită la prepararea unor soli de AgI, $PbCO_3$ etc.

Reacții de hidroliză. Sărurile acizilor și bazelor slabe, mai ales nitrații și acetații, dau soli liofobi prin hidroliză. Etoxidul de fier $Fe(OC_2H_5)_3$ hidrolizează dînd un hidroxid liofob brun închis, electronegativ de formulă: $[Fe(OH)_3]_m.\ OH^- \ldots Na^+$ prin stabilizare cu NaOH sau electropozitiv de formulă $[Fe(OH)_3]\ H^+ \ldots Cl^-$ prin stabilizare cu $FeCl_3$. Hidroxidul de fier absoarbe ionii Fe^{3+} dintr-o soluție de $FeCl_3$ formînd micele $[Fe(OH)_3]_m \cdot n\ Fe^{3+}$. Prin condensarea chimică a coloizilor liofobi în prezența coloizilor liofili macromoleculari se stabilizează cei liofobi printr-o acțiune de stabilizare coloidală (protecție coloidală). Drept coloizi stabilizatori se folosesc: gelatina, amidonul, agar-agarul, guma arabică, protalbinatul și lisalbinatul de sodiu etc. Solii cristalizați se obțin fie reducînd substanța cu solul stabilizator (protalbinatul și lisalbinatul de sodiu — C. P a a l — 1902—1906), fie adăugînd o substanță reducătoare în prezența solului stabilizator.

Condensarea fizică. Acest tip de condensare se folosește în cazul organosolilor metalici. Întrucît nu se lucrează în prezența stabilizatorilor (protectorilor) ei sînt mai puțin stabili. Dintre metodele de condensare fizică se menționează metoda schimbării dizolvantului și metoda condensării concomitente.

Metoda schimbării dizolvantului. Această metodă a fost elaborată

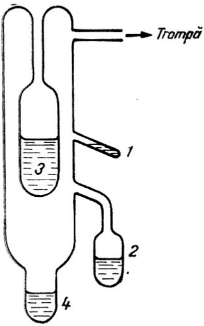


Fig. 288

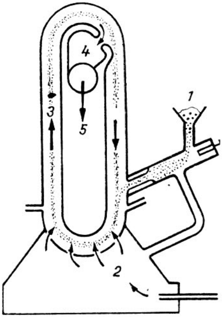


Fig. 289

de P. W e i m a r n și B. M a l i ș e v și constă în dizolvarea unor substanțe în dizolvanți organici și apoi turnarea soluției în apă, în care solii respectivi sînt insolubili. Solii de mastic, sulf, fosfor, colofoniu, parafină, ulei de ricin, petrol etc., se prepară turnînd soluțiile lor alcoolice într-un mare exces de apă.

Metoda condensării concomitente. Condensarea concomitentă a fazei disperse și a mediului de dispersie în vederea obținerii soluțiilor coloide a fost imaginată de N. N. S e m e n o v și A. I. S a l n i k o v (1926). Metoda a fost perfecționată de S. Z. R o g i n s k i (1927). Aparatul constă dintr-un vas răcit în interior cu aer lichid care poate fi vidat (fig. 288). Din tuburile laterale *1* și *2* se evaporă metalul și dizolvantul în care acesta se dispersează (xilen, benzen, eter). Solul condensat pe peretele vasului cu aer lichid *3* curge în tubul *4*. S-au preparat astfel soli stabili de sodiu și potasiu în eter.

Prepararea coloizilor prin metode de dispersie. Dispersia fizică se poate realiza mecanic sau electric. Se prepară prin aceste metode mai ales solii liofobi.

Dispersia mecanică. Această metodă a fost inițiată de P. P. W e i m a r n (1910). Operația se execută cu așa-numitele mori coloidale. Dintre

acestea se deosebesc mori cu bile, cu ciocane sau cu tambur (H. P l a u s o n—1920). Morile cu jet sau cu duze se numesc micronizoare (fig. 289). Produsul de sfărîmat intră prin pîlnia *1* și este reluat de un curent de aer *2* sau de vapori comprimați și trecut printr-un circuit închis *3* cu viteza de 100—200 m/s. Se adaugă zahăr sau altă substanță care favorizează sfărîmarea. Particulele se lovesc unele de altele, se fisurează și cînd au anumite dimensiuni, unele se separă prin orificiul *4* și *5*. Metoda mecanică este folosită în industria celulozei, hîrtiei, la prepararea dispersiilor fungicide, insecticide etc. Se adaugă uneori și agenți de protecție. Se pot prepara astfel suspensii în apă de acid vanadic, molibdenic, wolframic, de siliciu, arsen, antimoniu, grafit etc.

Dispersia electrică. Metoda a fost imaginată de G. B r e d i g (1898) și perfecționată de T h e S v e d b e r g (1905). Principiul metodei constă în trecerea unui curent electric continuu (4—8 A/dm², 110—120 V) prin doi electrozi introduși în apă sau într-un alt dizolvant. Electrozii sînt formați din metalul care se dispersează în mediul înconjurător. Între cei doi electrozi se produce un arc electric. S-a apreciat (A. V. D u m a n s k i) că această metodă este de fapt o metodă de condensare (condensarea vaporilor metalici formați). Cu un curent alternativ de înaltă frecvență se poate lucra la temperaturi joase. S-au preparat prin această metodă organosoli ai unor metale alcaline și alcalino-pămîntoase în eter, alcool izobutilic, pentan etc.

Dispersia prin ultrasunete. Vibrațiile ultrasonice au o lungime de undă de ordinul particulelor coloide (10^{-8} — 10^{-5} cm) și acționează mecanic asupra acestora. Metoda a fost descoperită de R. W o o d și A. L o o m i s (1927).

Razele X, razele ultraviolete în anumite condiții au acțiune de dispersie sau de condensare.

Dispersia chimică. Anumite substanțe insolubile, trec în soluri în prezența altor substanțe. Fenomenul se numește *peptizare* și agentul respectiv *peptizant.*

Peptizarea este o redispersie a unor precipitate proaspete.

Astfel, de exemplu, iodura de argint peptizează cu soluții foarte diluate de iodură de potasiu formînd un sol. La concentrații mari, iodura de potasiu dizolvă iodura de argint formînd un complex $K(AgI_2)$.

CLASIFICAREA COLOIZILOR

O primă clasificare a substanțelor a fost făcută chiar de către T. G r a h a m (1861). El a numit substanțele care dializează, adică trec printr-o membrană semipermeabilă (sărurile, zahărul, ureea etc.) *cristaloizi* și cele care nu dializează (gelatina, albumina, amidonul, cleiul etc.) *coloizi.*

Evaporînd dizolvantul din soluția unui cristaloid, acesta cristalizează; evaporînd dizolvantul din soluția coloidă se obține un corp amorf.

Această împărţire în substanţe cristaloide şi coloide nu este riguroasă deoarece s-au obţinut în stare cristalină şi unii coloizi tipici, ca albuminele. Prin raze X s-au putut obţine spectre pentru solii de aur, de exemplu, cu totul asemănătoare celor cristaline.

T. Graham a propus numele de sol pentru orice soluţie coloidă. Pentru a arăta dizolvantul, se adaugă un prefix: „hidrosol", „alcoolsol", „glicerinsol" etc. Prin precipitare, coloidul poate fi izolat şi atunci poartă numele de gel. Hidrosolul va da prin precipitare un hidrogel, alcoolsolul, un alcoolgel etc. În acest caz este vorba de o clasificare a sistemelor după fluiditatea lor. Solurile sînt sisteme liber disperse, iar gelurile continuu disperse.

Ţinînd seamă de interacţiunile dintre mediul de dispersie şi faza dispersată, solii se împart în două categorii principale: 1) soli liofobi sau coloizi „corpusculari" polifazici; 2) soli liofili sau coloizi „moleculari" monofazici.

La aceste categorii se mai adaugă: 3) coloizi de asociaţie sau soli liofili micelari; 4) soli cu mediu de dispersie solid sau gazos (coloizi nelichizi); 5) pseudocoloizi, sisteme cu grad de dispersie (v. p. 663) mic (suspensii, emulsii, spume, paste, aerosoli, pulberi). De asemenea mai există şi alte categorii de sisteme cu proprietăţi mai mult sau mai puţin pronunţate de coloizi (coloizi necorpusculari).

În principiu sistemele în care faza dispersă absoarbe din mediul intermicelar, în proporţie variabilă se numesc *coloizi liofili* sau *emulsoizi*, în opoziţie cu *coloizii liofobi* sau *suspensoizi* a căror fază dispersă nu conţine nici o urmă de mediu intermicelar (de exemplu hidrosolii de aur).

Coloizii liofobi nu au nici o acţiune superficială asupra mediului în care sînt insolubile. În cazul coloizilor liofili, moleculele dizolvantului acţionează direct asupra moleculelor dizolvatului. În tabelul 150 sînt date proprietăţile solilor liofili în comparaţie cu cele ale solilor liofobi.

Tabelul 150. **Proprietăţi ale unor soli liofili şi liofobi**

Soli liofili	Soli liofobi
Tensiune superficială $\simeq$ ca a mediului	Tensiune superficială $<$ a mediului
Viscozitate $\simeq$ ca a mediului	Viscozitate $\gg$ a mediului
Electroliţii în urme determină precipitarea	Electroliţii în exces determină salifierea
Particulele se văd la ultramicroscop	Particulele nu se văd la ultramicroscop
Particulele migrează în cîmp într-o direcţie	Pot migra în orice direcţie

Dintr-un alt punct de vedere, coloizii se mai pot clasifica în *coloizi reversibili* şi *coloizi ireversibili*. Coloizii reversibili pot fi trecuţi prin evaporare sau coagulare (v. p. 691) la o stare de diviziune mai grosieră (gel) şi invers, se pot aduce în stare coloidă prin peptizare (v. p. 694). Coloizii liofobi suferă destul de rar această transformare şi sînt în general ireversi-

bili. Hidrosolul de aur nu poate fi readus după precipitare în sol. Coloizii liofobi nu dau geluri.

După distribuția gradului de dispersie (inversul diametrului particulei coloide) se deosebesc sisteme izodisperse, cu toate particulele de aceeași dimensiune și sisteme polidisperse cu particule de mărimi diferite.

Coloizi liofobi. Solii liofobi sînt substanțe insolubile, care nu au nici o acțiune superficială asupra mediului, cu alte cuvinte nu se stabilesc interacțiuni puternice între faza dispersată și cea dispersantă.

Stabilitatea micelelor liofobe se poate explica fie prin existența unui strat dublu electric din anumiți ioni adsorbiți pe fiecare particulă care creează o sferă de protecție electrică, fie chimic, prin adsorbția unor substanțe care măresc insolubilitatea particulelor (pe solii de $BaCO_3$, se adsoarbe $BaSO_4$).

Atomii care compun particulele coloizilor liofobi pot fi legați prin cele mai diverse forțe: covalente, electrovalente, legături metalice sau forțe van der Waals. Natura acestor forțe nu prezintă importanță deoarece dizolvantul nu se poate intercala între moleculele nucleului spre a le împrăștia. Avînd o stare bogată în energie și fiind permanent în mișcare (browniană), aceste geluri se pot agrega, pot coagula, sau pot suferi o adsorbție de schimb în stratul difuz cu ionii soluției, cînd poate avea loc o dizolvare, dacă interacțiunea de schimb este puternică.

Coagularea (precipitarea) este determinată de adsorbția de schimb, de gravitație, de forța centrifugă și mai ales de prezența electroliților străini, de variația temperaturii, agitarea mecanică, dializa pentru a îndepărta ionii stabilizatori, de electroforeză etc.

Stabilizarea solilor liofobi se mai poate face cu ajutorul coloizilor de protecție. Aceștia pot fi ioni dipoli care încarcă electric solii (*a*), macromolecule (*b*), agenți tensioactivi (v. p. 669) sau coloizi de asociație (*c*) (fig. 290).

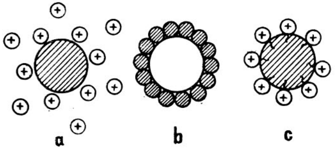


Fig. 290

Stabilizarea în primul caz (*a*) se explică prin acțiunea forțelor de respingere electrostatice din straturile difuze care poartă sarcini de același semn. Uneori (cazul *b*), particulele liofobe se așază la suprafața coloidului de protecție (macromolecular). Alteori coloidul de protecție tensioactiv formează un strat monomolecular la suprafața solului liofob (*c*). Stabilizarea

încetinește procesele de îmbătrînire deoarece oprește accesul electroliților la sol.

Liofobia cît și structura lor chimică și coloidală influențează modul lor de preparare cît și deosebirile dintre coloizii liofobi și liofili.

Aproape toate metodele de obținere (dispersie-condensare) a sistemelor coloide tratate anterior sînt indicate și pentru coloizii liofobi.

Datorită asemănării între sistemele disperse liofobe, bifazice și suspensiile stabile, W. O s t w a l d a clasificat suspensiile stabile și solii liofobi într-o singură clasă numită clasa suspensoizilor. Solii obținuți în special prin metodele chimice conțin electroliți și alte substanțe molecular disperse, de aceea ei trebuie separați și purificați.

Metodele principale de separare și purificare sînt ultrafiltrarea și dializa. Mai eficace sînt electroultrafiltrarea, electrodializa, electroforeza și electrodecantarea.

Dializa este fenomenul de trecere a soluției moleculare printr-o membrană dializantă și de reținere a particulelor coloide. Ca membrane dializante se utilizează membranele animale, hîrtia de pergament, celofanul și colodiul. Particulele coloide avînd dimensiuni mari nu pot trece prin porii acestor membrane .

Aceste tipuri de soli sînt liofobi din cauză că substanța dispersată este insolubilă. În general, electroliții neutralizează sarcina acestor soli permițîndu-le să se aglomereze și să precipite. Un efect analog îl are ridicarea temperaturii. Aceste geluri sînt ireversibile.

Solurile liofobe au o structură și compoziție chimică mai mult sau mai puțin determinate. Ele prezintă o structură ternară (nucleu, ioni, contraioni) și o compoziție variabilă de la micelă la micelă din cauza polidispersiei. Raportul stoechiometric dintre substanța dispersată (nucleu) și substanța adsorbită pe nucleu (ioni și contraioni) posedă valori medii care nu se supun legilor combinațiilor chimice.

Pentru solii de trisulfură de diarsen se dau formulele :

$$\overbrace{\underbrace{[\underbrace{(As_2S_3)_m}_{B}\underbrace{\underbrace{(SH^-)_n}_{C}\underbrace{(H^+)_{n-x}}_{D}}_{E}]^{x-}}_{G}\underbrace{(H^+)_x}_{F}}^{A};\quad [(As_2S_3)_m(H_2AsO_3^-)_n(H^+)_{n-x}]^{x-}\cdot(H^+)_x$$

A reprezintă micela, *B* nucleul format din moleculele substanței dispersate, *C* ionii, *D* contraionii (ioni ce neutralizează sarcinile de semn contrar ale ionilor din primul strat), *E* stratul fix, *F* stratul difuz și *G* particula ionizată.

Pseudocoloizi. Suspensiile, emulsiile, spumele, pastele, aerosolii, pulberile sînt sisteme disperse eterogene, cu grad de dispersie inferior gradului de dispersie coloidal. Deși particulele pseudocoloizilor sînt mai mari decît ale solilor liofobi și se observă la microscopul obișnuit, ele posedă ma-

joritatea proprietăților generale ale solilor (mișcare browniană, turbiditate, coagulare, floculare etc.) și se obțin prin aceleași metode ca și solii liofobi.

Cînd se pune în contact o substanță solidă insolubilă cu un lichid dispers, se formează un sistem care se transformă prin acțiuni fizico-mecanice într-un sistem polidispers mult mai stabil decît amestecul inițial. Pentru a se obține aceste sisteme este necesar ca faza dispersată să nu se dizolve molecular în mediul de dispersie și să nu reacționeze cu acesta chimic.

Suspensiile apoase ale pigmenților (albastru de Berlin, verde de malachit, albul de titan — TiO_2) suspensiile de nămol pentru foraje, suspensiile de insecticide, suspensiile de bitum fibrizat sînt foarte utilizate în industrie.

Aeroemulsiile, aerogelurile și aerosolii propriu-ziși au ca mediu de dispersie aerul. Fac parte din această clasă ceața, norii și fumul. Ele se obțin fie cu ajutorul unor pulverizatoare de mare presiune, fie prin condensare fizică (descărcări electrice) sau chimică (de exemplu $NH_3 + HCl = NH_4Cl$). Stabilizatorii au în acest caz un rol mai mic. Un bun stabilizator pentru aerosoli este apa care se depune în pelicule pe particulele respective. Boala numită silicoză este produsă de aerosoli de SiO_2.

Spumele sînt sisteme disperse gaz-lichid. Există și spume solide (bureți). Agenții spumanți intră în alcătuirea membranei protectoare a spumei stabilizînd-o (alcoolii, amine, coloranți, proteine, negru de fum etc.). Tot pe formarea spumelor se bazează și procedeul de flotație a minereurilor.

Suspensiile foarte concentrate constituie pastele. Se deosebesc paste ceramice (pasta de argilă), pasta de dinți, de ras, pastele alimentare etc.

Emulsiile sînt amestecuri eterogene, stabile, de lichide nepolare (uleiuri) cu lichide polare care se prepară în prezența unor agenți speciali de stabilizare-emulgatori. Se prepară prin dispersie mecanică (în emulgatoare,) sau electrică. Emulgatorii sînt coloidali, tensioactivi și solizi. Aceștia pot fi liofili (săpunul, proteine, cleiuri etc.) și lipofili (acetil-celuloză,

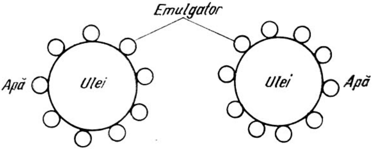


Fig. 291

săpunuri de aluminiu etc.). Emulgatorii solizi aderă pe emulsie micșorîndu-le suprafața lor activă de udare (fig. 291).

Laptele este o emulsie liofobă de grăsimi și liofilă de albumină și cazeină. Cazeina este stabilizată (emulsionată) prin albuminele respective.

Stabilizarea solilor liofobi și a pseudocoloizilor. Stabilizarea solilor liofobi poate fi de trei feluri, după natura stabilizatorului :

a) Stabilizare prin încărcare electrică cu ioni sau dipoli (fig. 292, *a*).

b) Stabilizare prin legare de macromolecule sau alte particule coloide (fig. 292, *b*).

c) Stabilizare cu agenți tensioactivi sau coloizi de asociație (fig. 290, *c*).

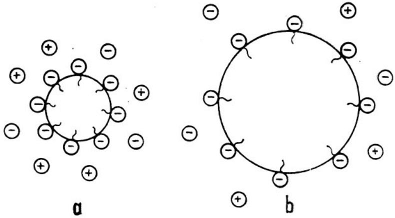


Fig. 292

Cei mai eficienți stabilizatori pentru pseudocoloizi sau sisteme disperse eterogene sînt agenții de suprafață. Agenții de suprafață sînt coloizi de asociație capilar activi (v. p. 669). Stabilizarea nu poate fi confundată cu solubilizarea, deși ambele fenomene pot juca un rol în procesul de spălare (detergența). În cazul solubilizării, substanța spălată cu agenți de suprafață se liofilizează și cea solubilizată i se micșorează liofilia. Agenții de suprafață micșorează liofilia substanței solubilizate stabilizînd-o pentru a împiedica redepunerea ei ca murdărie. Stabilizarea trebuie făcută și împotriva coagulării (îmbătrînirii) și a dizolvării.

Stabilitatea particulelor coloide liofobe a fost explicată prin compoziția și reacțiile chimice din stratul superficial al particulei, prin existența unui strat dublu electric la suprafața particulei sau prin existența unui strat difuz care posedă aceleași sarcini electrice, care determină respingerea lor și deci împiedică coagularea. Moleculele agenților superficiali activi formează un strat macromolecular, insensibil la acțiunea electroliților. Cei mai activi agenți de suprafață sînt cei macromoleculari care conferă cea mai mare densitate electrică stratului superficial. Stratul contraionilor (stratul difuz) legați de grupele polare sau de moleculele mediului înconjurător adsorbit pe suprafața micelelor stabilizate, mărește de asemenea stabilitatea acestora. În general, particulele solubilizate au structura micelelor coloizilor de asociație (fig. 292, *a*) pe cînd cele stabilizate (fig. 292, *b*) cum sînt particulele unor emulsii, au structura și dimensiunile micelelor liofobe fiind de obicei mult mai mari decît particulele coloide propriu-zise. Stabilizatorii unor spume de exemplu, sînt substanțe tensioactive ca : alcooli, acizi organici, săpunurile lor etc.

Coloizi liofili. *Coloizi macromoleculari.* Coloizii macromoleculari sînt în general liofili. În cazul solilor liofili interacțiunile între particulele dispersate și mediul dispers sînt determinate de natura acestor soli. Toți atomii acestor soli sînt legați între ei prin legături covalente. Mediul dispers are afinitate pentru particulele fazei disperse, iar legăturile care se stabilesc sînt slabe. Coloizii liofili sînt sisteme monofazice care se subclasifică în coloizi macromoleculari și coloizi de asociație.

Coloizii macromoleculari liofili posedă proprietățile obișnuite ale celorlalți soli: difuziune, mișcare browniană, efect J. Tyndall etc. Pot fi însă dializați fără descompunere, electroliții nu îi influențează, sînt mult mai stabili la temperatură înaltă, sînt reversibili dacă nu au suferit transformări chimice etc.

Teoria micelară asupra structurii compușilor macromoleculari consideră particulele formate din mai multe molecule solubile legate prin forțe van der Waals (J. W. Mc Bain, C. Nägeli etc.).

H. Staudinger (1922) imaginează teoria macromoleculelor rigide și consideră particulele coloide ca unități chimice ale sistemului; legăturile care leagă unitățile micelei sînt considerate legături chimice principale, ca în orice compus molecular. H. Staudinger clasifică acești coloizi în sferocoloizi și coloizi liniari.

Acești polimeri macromoleculari au o formă care trebuie înțeleasă admițînd rotațiile libere și împiedicate ale atomilor. S-a dat ca cea mai probabilă formă aceea de ghem izometric (sferoidal), sau întins sub formă de fibre. Aceste macromolecule pot fi liniare, ramificate, bi-și tridimensionale, regulate, neregulate cu homo-și heterocatenă etc.

Dimensiunile macromoleculelor, masa, forma lor sînt niște medii statistice. În consecință, solubilitatea, presiunea de vapori și viscozitatea au un caracter statistic (J. N. Brönsted, M. L. Huggins și Flory Guggenheim etc.).

Coloizii macromoleculari organici se împart în polimeri neutrii, polielectroliți și polimeri amfoteri.

Dintre polimerii nepolari se citează polietilena, polistirenul, celuloza, agarul, polialcoolii, poliamidele etc.

Electroliții macromoleculari numiți polielectroliți coloidali (J. Stauff) au proprietatea de a se disocia în medii polare. Aceștia sînt donori de protoni (conțin grupe $-COOH$, $-SO_3H$ etc.), acceptori de protoni (conțin grupe $-NH_2$, $=NH$).

Polielectroliții prezintă conductibilitate electrică caracteristică.

Proteinele sînt cei mai importanți polielectroliți amfoteri datorită prezenței în molecula lor a unor grupe acide ($-COOH$) și bazice ($-NH_2$).

Caracterul amfoter, solubilitatea, hidrofilia și afinitatea pentru alte combinații se datoresc existenței în formulă a unităților aminoacizilor. Sarcinile acestor electroliți amfoteri depind de pH-ul și de tăria ionică a mediului.

Cînd pH-ul crește, solubilitatea trece printr-un minim (punct izoelectric) la punctul de neutralitate. Adăugînd electroliți are loc fenomenul de salifiere sau coagulare (precipitare) a solilor liofili.

Celulele vii sînt sediul reacțiilor de sinteză și de degradare a proteinelor și sînt ele însele sisteme coloidale tipice.

Organizarea macromoleculelor se face printr-un mecanism complicat. Una dintre ipoteze ar fi coacervarea (v. p. 696), adică adunarea macromoleculelor proteice (coloizi liofili) sub formă de picături în care are loc o reorganizare a lor. Astăzi se încearcă prin coacervare în laborator, cu ajutorul unor fermenți, să se obțină sisteme capabile de metabolism. Coloizii din această clasă precipită cu electroliții care rețin apa.

Solii solizi ai coloizilor moleculari (gelurile în sens larg) diferă de ale suspensoizilor, fiindcă aceștia din urmă nu rețin apă, sînt pulverulenți. Cînd se îndepărtează electrolitul, solii solizi ai coloizilor moleculari se redizolvă, adică solurile lor sînt reversibile. Solul solid de albumină, de exemplu, este reversibil.

O altă clasificare împarte coloizii macromoleculari în organici și anorganici. Siliciul, fosforul, sulful, titanul, vanadiul, cromul și molibdenul au tendința de a forma compuși macromoleculari (izopoliacizi, heteropoliacizi).

Compușii macromoleculari anorganici sînt în general heterocatenari. Vanadiul, molibdenul și wolframul formează heteropoliacizi sau polielectroliți anorganici (R. Ripan). Compușii macromoleculari principali ai siliciului sînt polioxizi, poliacizi și polisilicați.

Acidul silicic coloidal se obține prin reacția silicaților alcalini cu acizi sau săruri hidrolizabile :

$$Na_2SiO_3+2HCl=H_2SiO_3+2\ NaCl$$

$$3Na_2SiO_3+2FeCl_3+6H_2O=6NaCl+2Fe(OH)_3+3H_2SiO_3$$

Prin hidroliza halogenurilor sau a eterilor (E. I. Neimark—1953) se obține de asemenea acid silicic coloidal :

$$SiCl_4+4H_2O=Si(OH)_4+4HCl$$

$$Si(OCH_3)_4+4H_2O=Si(OH)_4+4CH_3OH$$

Prin permutație cu cationiți (M. Bechtold și O. Snyder — 1952) se obține acid silicic coloidal :

$$Na_2SiO_3+2HR=2RNa+H_2SiO_3$$

F. P. Treadwell a obținut un sol de acid silicic, monomer hidratat cu masa moleculară 150 (R. Zsigmondy și Heyer—1910), prin neutralizarea unei soluții 0,5 M de Na_2SiO_3 cu HCl 2 N sub forma unei soluții clare, stabilă cîteva zile. După un timp începe o policondensare :

$$(n+2)\ Si\ (OH)_4 \rightarrow HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{Si}-O-(SiO_2)_n-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{Si}-OH+(n+1)H_2O$$

sau

$$(n+2)\ Si(OH)_4 \rightarrow \begin{matrix} HO \\ \\ HO \end{matrix}\!\!>Si\!\!<\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\!\!>(SiO_2)_n\!\!<\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\!\!>Si=O + (n+1)\ H_2O$$

După 14 zile, masa moleculară medie devine 82.600 (H. și W. Brintzinger—1931).

Stabilitatea solilor de acid silicic crește la îndepărtarea ionilor străini, prin dializă. În prezența ionului, $[N(CH_3)_4]^+$ pulberile de silicagel (geluri uscate) pot deveni chiar reversibile.

Instabilitatea acidului silicic se explică prin nesaturarea electronică, întrucît siliciul are în acidul silicic numărul de coordinație 4 în loc de 6, numărul de coordinație maxim al siliciului. Îmbătrînirea acidului silicic este o reacție chimică ireversibilă care constă în condensarea moleculelor cu eliminare de apă. Un gel de acid silicic proaspăt preparat se redizolvă încet în apă adăugînd mici cantități de acid sau bază. Gelul este reversibil. Un gel are la o anumită temperatură o presiune de vapori care scade pe măsura condensării. Apa este condensată capilar și adsorbită în pori sau canale care măresc mult suprafața sa internă ca și în cazul cărbunelui activ.

Un gel deshidratat nu mai absoarbe aceeași cantitate de apă ca înainte. Acest fenomen de histereză se explică prin faptul că la deshidratare apa scade în capilare și are un menisc mai puțin bombat decît la hidratare, cînd nivelul apei se urcă în capilare. Un menisc mai bombat indică o presiune de vapori mai mare. Un gel absoarbe cu atît mai puțin apă cu cît este mai vechi. Dispariția unor grupe OH constitutive, care pot lega sau absorbi moleculele de apă prin legături de hidrogen, limitează rehidratarea. La deshidratare înaintată variază și dimensiunile porilor. Silicagelul servește la uscarea gazelor și la absorbția altor vapori în afară de cei de apă.

Solii de acid silicic (15—30% SiO_2) au aplicații în industria celulozei și hîrtiei, la fabricarea adezivilor, ca acceleratori de polimerizare etc.

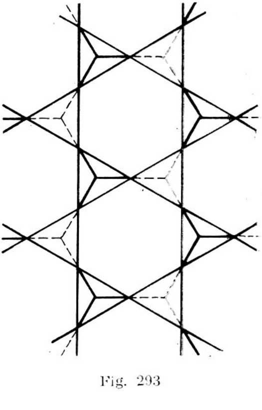


Fig. 293

Hidrosolii de pentaoxid de divanadiu se obțin prin peptizarea V_2O_5 cu acid azotic sau acid clorhidric și au o culoare roșie închisă. Sînt foarte stabili și reversibili la evaporare. Particulele foarte mici de V_2O_{5x} devin vizibile la ultramicroscop (v. p. 682) și după o învechire puțin vizibile și la microscop. Elementul structural constă din tetraedre de VO_4 care se leagă în formă de catene liniare prin două punți

de oxigen și lateral prin cîte o punte formînd compuși bidimensionali (fig. 293).

De asemenea și alți oxizi ca TiO_2, MoO_3, WO_3, ZrO_2, dau produși asemănători. Este probabil că starea coloidă a acestor compuși nu se menține printr-o structură micelară cum este structura coloizilor liofobi, ci datorită însăși structurii lor macromoleculare care determină în primul rînd proprietățile lor. Acești coloizi anorganici sînt soluții monofazice ca și ale produșilor macromoleculari organici.

Dispersoizii hidrofili se pot compara cu hidrosolii macromoleculari, din punctul de vedere al proprietăților lor (tabelul 151). Aceste două clase diferă prin masă moleculară, viscozitate etc.

Tabelul 151. **Comparație între proprietățile dispersoizilor și ale hidrosolilor macromoleculari**

Proprietăți	Dispersoizi	Hidrosoli macromoleculari
Solubilitate	Neglijabilă	Se dizolvă spontan
Formare	Dispersie cu peptizanți	Spontan
Structura particulelor	Molecule obișnuite	Molecule gigantice
Presiune osmotică	Foarte mică	Mare
Coagulare cu electroliți	Pronunțată	Coagulează greu sau deloc
Ireversibilitate	Mare	Mai mică
Adsorbție	Mare	Mică

Coloizi micelari sau de asociație. Aceștia sînt coloizi liofili care se pot obține prin solubilizarea substanțelor. Ei constau din molecule simple care se leagă între ele, formînd micele liofile, prin fenomenul fizico-chimic, de asociere, datorită structurii chimice speciale a moleculelor care se asociază (structură amfifilă).

Reprezentanții tipici sînt săpunurile sau sărurile alcaline ale acizilor grași. Ele posedă proprietățile principale ale coloizilor : efect Tyndall, mișcare browniană, migrare electroforetică, viscozitate și presiune osmotică anormală, coagulare etc. Au proprietăți speciale de spălare (acțiune detergentă), capacitate de dispersie (solubilizare), proprietăți datorită activității lor capilare și caracterului lor liofil.

Acești coloizi se împart în : capilar-activi și slab sau capilar inactivi. Coloizii capilar activi se împart în electrolitici sau polielectrolitici de asociație și în coloizi neionici.

Polielectroliții de asociație capilar activi pot fi la rîndul lor anionici (săpunurile cu grupa acidă $-COO^-$, acizii și esterii sulfonici — hexadecil sulfonat de sodiu—primul detergent — A. R e i c h l e r — 1913), cationici (săruri cuaternare de amoniu etc.) și amfiionici (EDTA etc.).

Coloizii de asociație neionici capilar activi conțin ca grupe active hidrofile radicalul OH^- și lanțuri polietilen-oxidice (poligliceril-esterii acizilor grași, polietilen-oxizii condensați cu acizii grași, esterii zaharozei etc.).

Proprietăţile pe care se bazează întrebuinţarea agenţilor activi de suprafaţă sînt udarea, solubilitatea, adsorbţia şi reacţiile chimice de suprafaţă (chemosorbţia).

Se deosebesc trei feluri de udare: adezivă (*a*), imersia (*b*), etalarea (*c*) (fig. 294). Adsorbţia lichid-gaz şi adsorbţia solid-lichid, măreşte udarea.

Moleculele coloizilor de asociaţie care sînt formate din două grupe diferite se numesc molecule *amfipatice* (Hartley) (limba greacă *amphi* = din amîndouă părţile) sau mai exact molecule *amfifile*. Cele două părţi ale moleculei nu se resping ci au o atracţie mult mai mare faţă de

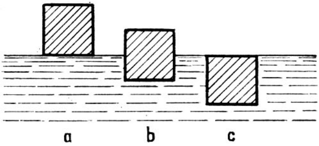


Fig. 294

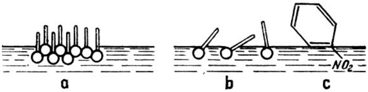


Fig. 296

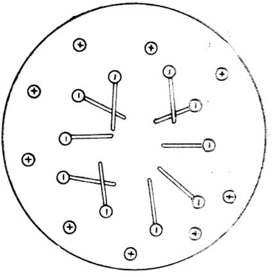


Fig. 295

grupele sau suprafeţele asemănătoare, decît faţă de cele cu caracter opus. Părţile lipofile (liofobe) ale moleculelor, formate la săpunuri, din catene hidrocarbonate se îndreaptă în sens opus mediului polar. Prin atracţie reciprocă sau „extrudere" (venire la suprafaţă) iau o formă sferică (fig. 295). În fig. 296 se observă orientarea acizilor graşi în concentraţie mare (*a*), în concentraţie mică (*b*) şi a nitrobenzenului la suprafaţa apei.

Micelele au raza aproximativ egală cu lungimea catenelor parafinice, sau chiar mai mică. Se poate prevedea teoretic faptul că numărul de asocieri scade la creşterea numărului de contraioni, că la concentraţii mari se produc fenomene de hidroliză, de structurare a micelelor.

Solvatarea micelelor de asociaţie depinde de variaţia liofiliei lor şi poate fi externă, intramicelară şi intermicelară. Dezvoltarea particulelor coloide se manifestă prin coagulare la coloizii liofobi, salifiere şi coacervare la cei liofili. Prin dezvoltarea parţială şi trecerea sub un strat de solvatare comun, mai subţire (*b*) particulele coloide liofile (*a*) suferă procesul de coacervare (fig. 297). Ionii electroliţilor modifică comportarea acestor coloizi.

Structura coloizilor are un mare rol în determinarea proprietăţilor lor. Diagramele de stare în coordonate concentraţie-temperatură, ale

coloizilor de asociație sînt împărțite în diferite domenii omogene, eterogene, cristale lichide.

Solubilizarea poate fi moleculară, prin adsorbție pe suprafața externă a micelelor stabilizatorului, prin pătrundere în micele și între straturile micelare ale stabilizatorului.

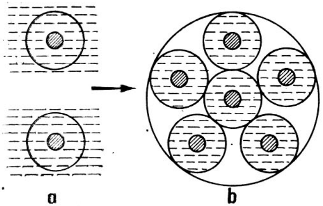


Fig. 297

Acțiunea de spălare (detergența) constă în udarea și etalarea detergentului la murdărie, pătrunderea lui în murdărie și extruderea acesteia, dizolvarea sau emulsionarea în soluția de detergent înconjurătoare.

Vopsirea este o aplicație a coloranților coloidali. Ea se explică printr-un proces de adsorbție complex, care pentru unii coloranți substantivi se poate explica prin formarea unor legături de hidrogen:

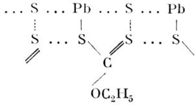
celuloză — colorant

OH .... SO_3Na

Flotația se bazează pe agenții activi de suprafață. Rolul principal în flotație il au udarea și adsorbția. Minereul fin măcinat se introduce în emulsie de ulei (flotație cu ulei) sau spumă (flotație cu spumă). Se separă o parte lipofilă (oleofilă) ce se îndepărtează cu uleiul sau spuma prin plutire (flotație) și partea liofilă (hidrofilă) care se depune ca nămol sau steril.

Se adaugă uneori și alte substanțe amfifile, numite colectori ca:

xantogenați alcalini $C_5H_{11}-OC(=S)-S-Na$ pentru minereurile sulfuroase (pirite etc.) și acizi grași superiori pentru minereuri oxidice (inclusiv carbonați și sulfați). Colectorul se adsoarbe pe particule lipofile și le separă de cele hidrofile. Xantogenații cu structură amfifilă mai au proprietatea de a fixa ambii ioni ai minereului:



Aceasta permite colectarea produsului. La acizii grași, colectarea se face între catenele hidrocarbonate.

În concluzie, în tehnica flotației se folosesc agenții de udare, spumanți sau emulgatori, colectori, activatori și depresori ai agenților anteriori.

Dintre coloizii micelari anorganici fac parte și hidroxizii de fier $Fe(OH)_3$ și aluminiu $Al(OH)_3$. Particulele acestora sînt unite între ele prin legături de hidrogen. Clorura de fier (III) hidrolizează și formează hidroxidul de fier (III) care adsoarbe pe suprafața sa ioni Fe^{3+}. Ionii Cl^- servesc drept contraioni. Se formează micele de hidroxid de fier (III):

$$\underbrace{\overbrace{\{[Fe(OH)_3]_m\ nFe^{3+},\ (n-x)Cl^-\}}^{\text{particula}}\ Cl^-}_{\text{micela}}$$

Aceștia sînt coloizi hidrofili care coagulează foarte ușor. În cazul de mai sus, este suficientă o cantitate foarte mică de hidroxid alcalin sau de amoniu ca să coaguleze:

$$[Fe(OH)_3]_m\ nFe^{3+},\ +\ 3nOH^- = [Fe(OH)_3]_m\ nFe(OH)_3$$

Precipitatele coagulate antrenează totdeauna din ionii substanței coagulante, ceea ce reprezintă o cauză pentru impurificarea precipitatelor. Chiar acești coloizi anorganici se folosesc în practica analizei chimice drept colectori. Astfel, dacă la o soluție foarte diluată de Ti^{4+} se adaugă amoniac și săruri de aluminiu, se formează hidroxid de aluminiu care se separă și antrenează ionii de titan.

PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR COLOIDE

Caracteristicile generale ale coloizilor se referă la fenomenele lor cinetice moleculare, optice, electrice, la fenomenele de suprafață, adsorbție, la numărul, dimensiunile masa și forma particulelor.

Soluțiile coloide fiind formate dintr-un număr foarte mare de particule implică utilizarea statisticii în studiul lor.

Numărul particulelor. Numărul particulelor coloide se poate determina cu ultramicroscopul (v. p. 682) inventat de H. Siedentopf și R. A. Zsigmondy și prin alte metode (nefelometrie, turbidimetrie). Considerînd observațiile într-un spațiu restrîns, concentrația soluțiilor coloide variază adică fluctuează. Deci fluctuațiile (trecerile spontane de la o stare de echilibru la o stare de dezechilibru) sînt o caracteristică a coloizilor. Masa medie a particulelor coloide variază între 10^3 și 10^{11} și numărul mediu de atomi sau molecule este de 10^3—10^9. (H. Staudinger).

Pentru un sol de argint, R. A. Zsigmondy a numărat în medie. 30 particule în cîmpul vizual al aparatului, care cuprinde o sutime dintr-un milimetru cub, ceea ce corespunde la $3 \cdot 10^6$ particule în 1 cm^3. Soluția a fost preparată astfel încît să conțină $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ g argint în 1 cm^3. Împărțind greutatea la numărul particulelor se constată că masa unei particule este $2{,}3 \cdot 10^{-14}$g. Admițînd o formă sferică de rază r și densitate egală cu a argintului ($\rho = 10{,}5$, ceea ce este o aproximație grosieră), se obține:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho = 2{,}3 \cdot 10^{-14},\ \text{de unde}\ r = 8{,}1 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} = 810\ \text{Å}.$$

Deci, particula este foarte mare. Ținînd seama de masa absolută a atomului de hidrogen se poate calcula masa ei moleculară aparentă:

$$\frac{2,3 \cdot 10^{-14}}{1,673 \cdot 10^{-24}} = 1,38 \cdot 10^{10}$$

Deoarece masa atomului de argint este de circa 100 de ori mai mare decît masa atomului de hidrogen, urmează că particula conține circa 10^8 atomi de argint. În alte cazuri, particulele erau compuse din cîteva sute de atomi.

Gradul de dispersie Δ este o mărime invers proporțională cu diametrul d al particulei:

$$\Delta = \frac{1}{d} \tag{3}$$

sau după teoria lui P. P. Weimarn:

$$\Delta = \frac{c}{s}\,\eta \tag{4}$$

unde c este concentrația soluției înainte de precipitare, s-solubilitatea substanței dispersate și η-viscozitatea mediului. Ultima formulă se aplică și cristaloizilor. La o soluție concentrată a unui cristaloid gradul de dispersie este mare, deoarece solubilitatea compusului este foarte mică. Adică precipitatul este foarte fin. Dacă și viscozitatea soluției, adică a mediului, este mare se poate mări starea de diviziune a precipitatului spre a-l aduce în stare coloidă. La precipitarea sulfatului de bariu, în mediu de glicerină, cu viscozitate mare, se poate obține o soluție coloidă de $BaSO_4$.

Gradul de dispersie al coloizilor depinde de metoda de preparare, de evoluția sistemului, de presiune, temperatură etc. Proprietățile coloizilor depind de gradul de dispersie.

Dispersia sistemelor se poate determina prin sedimentare, ultramicroscopie, nefelometrie, viscozimetrie, rőntgenografie etc.

Dintre fenomenele cinetice moleculare sau de transport, se amintesc: difuziunea, osmoza, frecarea internă (curgerea) și sedimentarea.

Sedimentarea. Într-un sol se va stabili un echilibru între atracția gravitațională care tinde să sedimenteze particulele și agitația termică, avînd tendință de a le împrăștia. La echilibru rezultă o distribuție a particulelor coloide în raport cu înălțimea, asemănătoare cu distribuția moleculelor din aer, descrisă de legea barometrică a lui P. S. Laplace.

Prin sedimentare se poate determina raza particulelor coloide, masa lor, numărul lui Avogadro. În una dintre metodele de sedimentare se admite că particulele coloide se găsesc sub acțiunea gravitației într-un mediu cu viscozitatea η. O particulă de rază r cade sub acțiunea gravitației cu o forță:

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_c - \rho)\, g \tag{5}$$

unde ρ_c este densitatea particulei coloide și ρ — cea a mediului de dispersie, g — fiind accelerația terestră. Mișcarea în mediu vîscos cu o viteză v imprimă particulei o forță de frecare egală, după legea lui Stokes, cu :

$$F_2 = 6\pi\eta\, rv \tag{6}$$

Viteza de sedimentare v se obține din egalarea celor două relații (5) și (6), de unde :

$$2r^2(\rho_c - \rho)\, g = 9\eta v$$

Cînd acest echilibru este atins, particula va sedimenta cu o viteză constantă v. Din această relație se poate deduce raza particulei :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2g}}\sqrt{\frac{v\eta}{\rho_c - \rho}} = 0{,}06773\sqrt{\frac{v\eta}{\rho_c - \rho}} \tag{7}$$

Prin raționamente asemănătoare se obține o formulă pentru determinarea masei particulelor coloide.

Există metode mai perfecționate precum și aparate de sedimentare de la cele mai simple, pînă la înregistratoare.

Echilibrul de sedimentare a permis lui J. Perrin să determine numărul lui Avogadro. Dacă se cercetează la ultramicroscop o emulsie uniformizată de mastic (rășină naturală) adică după ce micelele devin sferice prin centrifugare și egale, se observă că particulele sînt mai rare la partea superioară și mai dese la cea inferioară, ca o consecință a influenței pe care o exercită forța de atracție a pămîntului. Lucrul mecanic executat de 1 mol de gaz care trece de la presiunea p_0 la p este :

$$L = RT \ln \frac{p_0}{p} \tag{8}$$

Acest lucru mecanic este egal cu cel cheltuit spre a ridica masa molului de gaz de la nivelul 0 la nivelul h dat de formula :

$$L = Mgh \tag{9}$$

Prin egalarea expresiilor (8) și (9) se obține :

$$RT \ln \frac{p_0}{p} = Mgh \tag{10}$$

sau

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} \tag{11}$$

sau

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \tag{12}$$

Relația (12) reprezintă legea Halley — P. S. Laplace.

Deoarece $M = \mathbf{N}m$, $\mathbf{N}$ fiind numărul lui Avogadro, se obţine :

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\mathbf{N}m}{RT}\, gh \tag{13}$$

Admiţînd că emulsiei i se aplică formula lui R. Clausius (v.p. 112) pentru gaze, ceea ce implică faptul că particulele sînt suficient de mici faţă de distanţa dintre ele, se obţine :

$$p_0 = \frac{1}{3}\, n_0\, m\overline{u^2} \tag{14}$$

şi

$$p = \frac{1}{3}\, nm\overline{u^2} \tag{15}$$

unde n_0 şi n sînt numărul de particule ce se găsesc în 1 cm³ la diferite înălţimi. Prin împărţirea relaţiilor (14) şi (15) se obţine :

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n_0}{n}$$

şi deci :

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{\mathbf{N}mg}{RT}\, h \tag{16}$$

Masa unei particule coloide în suspensie este dată de formula :

$$m = (\rho_c - \rho)\, V \tag{17}$$

unde ρ_c este densitatea corpului care se emulsionează ; ρ — a lichidului şi V volumul particulei. Admiţînd că acestea au devenit sferice prin centrifugare şi că au raza r rezultă :

$$V = \frac{4}{3}\, \pi\, r^3 \tag{18}$$

Cu mastic cu densitatea $\rho_c = 1{,}19$ în apă ($\rho = 1{,}00$) se obţin particule mari cu rază măsurabilă şi egală cu $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm. Deci greutatea lor este :

$$mg = \frac{4}{3}\pi(2{,}1 \cdot 10^{-5})^3\,(1{,}19 - 1{,}00)\; 981 \quad \text{sau :}$$

$$mg = 7{,}22 \cdot 10^{-12}$$

J. Perrin a determinat la ultramicroscop că raportul $\frac{n_0}{n}$ este $\frac{100}{12}$. Înlocuind în relația (13) cu valorile numerice ($T = 293°K$, $h = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm, $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ erg. °K$^{-1}\cdot$mol^{-1}) se obține:

$$\ln \frac{100}{12} = \frac{\mathbf{N} \cdot 7{,}22 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-2}}{8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 293}$$

de unde $\mathbf{N} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$.

Difuziunea. Difuziunea moleculelor simple a fost studiată de A. E. Fick (1855) și J. Stefan (1860), iar a coloizilor, de I. G. Borsciov (1860) și Th. Graham (1861).

Pentru calculul forței de difuziune f care acționează asupra unei particule coloide dintr-un sol se urmărește următorul raționament. Dacă într-o moleculă — gram se găsesc N particule, asupra cărora acționează forța F de difuziune, atunci asupra unei particule acționează forța:

$$f = \frac{F}{cN} \tag{19}$$

Prin difuziune variază concentrațiile și presiunile osmotice. În lumina variației presiunii osmotice forța se definește:

$$F = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{20}$$

și deoarece $p = RTc$, care prin diferențiere dă, $\mathrm{d}p = RT\,\mathrm{d}c$, urmează pentru forța F expresia:

$$F = \frac{RT\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{21}$$

Deci forța cu care se mișcă o particulă devine:

$$f = -\frac{RT}{cN}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{22}$$

Forța de frecare care se opune particulei de rază r ce se mișcă într-un mediu vîscos (η) este după G. G. Stokes:

$$f_1 = 6\pi\eta rv \tag{23}$$

Viteza particulei fiind o constantă la o temperatură dată, particula se mișcă fără accelerație și deci $f = f_1$:

$$6\pi\,\eta\,rv = -\frac{RT}{cN}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \text{ de unde}$$

$$vc = -\frac{RT}{6\pi\,\eta rN}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{24}$$

Se ține seama de legea I a lui A. E. Fick, conform căreia cantitatea m de substanță, transportată prin difuziune, în timpul τ prin secțiunea tranversală s este :

$$m = - Ds \frac{dc}{dx} \tau \text{ sau } v = \frac{dn}{d\tau} = - Ds \frac{dc}{dx} \tag{25}$$

unde D este coeficientul de difuziune al substanței și n este numărul de particule difuzate în unitatea de timp. Înlocuind în acestă ecuație produsul $vc = m$ dat de relația (24) pentru $\tau = 1$ și $s = 1$ se obține :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \text{ (relația lui A. Einstein)} \tag{26}$$

Cu această relație se poate calcula coeficientul de difuziune și cu relația (25) viteza de difuziune, măsurînd variația de concentrației după un timp oarecare.

Relația de mai sus, se poate adapta pentru determinarea masei particulelor coloide. Notînd cu V_s volumul specific, adică volumul unui gram de particule, în ipoteza că particula este sferică și cu raza r, **N** fiind numărul lui Avogadro și M masa moleculară a particulei coloide se poate scrie :

$$MV_s = \mathbf{N} \frac{4}{3} \pi r^3 \tag{27}$$

Scoțînd pe r din valoarea lui D dată de relația (26) și înlocuind în relația (27) se obține :

$$M = \frac{1}{162\, \pi^2 N^2} \left(\frac{RT}{\eta D}\right)^3 \frac{1}{V_s} \text{ sau } MD^3 = K \tag{28}$$

unde K este o constantă la o temperatură dată și pentru aceleași particule coloide (tabelul 152). Folosind o astfel de formulă s-a calculat masa mole-

Tabelul 152. **Masele moleculare ale unor coloizi, determinate prin diferite metode**

Substanța	Presiune osmotică	Difuziune	Sedimentare
Albumină	14 000	17 000	
Gelatină	30 000		
Hemoglobină			66 800
Ovalbumină			34 500
Invertină		54 000	

culară a albuminei din ou obținîndu-se masa moleculară $M = 62\,000$. S-au propus și alte formule (A. Polson, 1938 ; N. Gralen, 1944 ; J. Rosenberg și O. Beckmann, 1945 etc.)

Coloizii prezintă fenomene cinetice specifice ca : mișcare browniană, fluctuații statistice etc.

Mișcarea browniană. Mișcarea particulelor coloide a fost descoperită experimental în anul 1828 de botanistul R. Brown. Teoria fenomenului a fost elaborată de A. Einstein (1905) și M. Smolukowski (1906). Formula fundamentală a teoriei mișcării browniene permite să se determine atît viteza particulelor cît și dimensiunile lor.

Mișcarea browniană de translație se consideră ca o deplasare aleatoare (fig. 298).



Fig. 298

Deoarece masa particulelor coloide este mult mai mare decît masa moleculelor care formează mediul de dispersie, particulele coloide vor avea o mișcare mult mai lentă.

Calculul probabilităților utilizat trebuie să ia în considerare și factorul timp. Procesele respective se numesc *procese Markov*.

P. Langevin a considerat forța de fluctuație F care reprezintă rezultanta neechilibrată a impulsurilor moleculare care dau naștere mișcării browniene. O componentă a acestei forțe Y pe o direcție x imprimă particulei coloide o deplasare x căreia i se opune o forță de frecare G. G. Stokes $F_{st} = fv$. Rezultanta F_1 a acestor forțe este :

$$F_1 = Y - fv \text{ sau } F_1 = m - \frac{d^2x}{dt^2} = Y - fv \tag{29}$$

unde $f = 6\pi r \eta v$, m—masa și v — viteza particulei. Se transformă variabila x în medie pătratică. Inmulțind cu x în relația (29) și făcînd substituțiile evidente. :

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt} \text{ și } x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

se obține :

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = Yx - f\frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt} \tag{30}$$

Făcînd media statistică a forței F pentru toate particulele rămîn conform regulilor statistice numai valorile pătratice medii de mai sus :

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - m\left(\frac{d\overline{x}}{dt}\right)^2 + \frac{f}{2} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0 \tag{31}$$

Dar conform teoriei cinetice :

$$m\left(\frac{d\overline{x}}{dt}\right)^2 = 3\,kT$$

şi pentru o direcţie $m\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2 = kT$, care introdusă în ecuaţia (31) conduce la :

$$\frac{m}{2}\frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - kT + \frac{f}{2}\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0 \tag{32}$$

Ecuaţia (32) este o ecuaţie diferenţială de formă : $AZ' + Z'' = B$. Cu o soluţie de forma :

$$Z' = \frac{B}{A} + C\,e^{-Ax} \text{ sau } \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2kT}{f} + C\,e^{-\frac{ft}{m}} \tag{33}$$

unde $x = t$ (variabilă independentă). Pentru $t \gg 10^{-8}$ se obţine $e^{-\frac{ft}{m}} \to 0$ şi relaţia (33) devine :

$$d(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f}\,dt \tag{34}$$

Această relaţie integrată între două valori $\bar{x}_2^1$ n, $\bar{x}_2^2$ duce la :

$$\int_{\overline{x_1^2}}^{\overline{x_2^2}} d(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f} \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt \tag{351}$$

care pentru $\overline{x_1^2} = 0$ şi $t_1 = 0$ (originea spaţiului şi timpului) ia forma :

$$\overline{x_2^2} - \overline{x_1^2} = \Delta\overline{x^2} = \frac{2kT}{f}\tau \tag{36}$$

Ţinînd seama de relaţia lui A. Einstein (23) se obţine :

$$\frac{RT}{6\pi r\eta \mathbf{N}} = \frac{kT}{f} = D \tag{37}$$

cu care :

$$\Delta\overline{x^2} = 2D\,\tau \text{ (ecuaţia lui A. Einstein)} \tag{38}$$

Folosind relaţia dintre deplasarea pătratică medie observată experimental şi numărul lui Avogadro dat de relaţia lui A. Einstein (23), J. Perrin a determinat valoarea acestei constante din mişcarea browniană de translaţie ($\mathbf{N} = 6{,}4 \cdot 10^{23}$).

Proprietăţile optice ale coloizilor. Pe lîngă fenomenele optice generale (reflexie, absorbţie, interferenţă, difracţie, polarizare) în sistemele coloide apar fenomene caracteristice determinate de gradul de dispersie diferit, ca de exemplu „efectul Tyndall, efectul Mie, refracţia şliren" etc. Reflexia este totdeauna difuză în cazul coloizilor. Culoarea solilor este

determinată de fenomenul de absorbție. Lumina care este absorbită de coloizi constă din radiații caracteristice dependente de natura lor (absorbție consumptivă). Slăbirea intensității luminii care trece prin soluția coloidă se mai datorește difuziunii, care dat fiind că are același spectru ca și cea incidentă se numește *absorbție conservativă.*

Intensitatea luminii reflectate și transmise se supune legilor. H. Lambert - A. Beer (Beer—1852).

La un grad de dispersie mare predomină absorbția consumptivă și lungimea de undă λ maximă din curba de absorbție este mică, la un grad de dispersie mic predomină absorbția conservativă (determinată de efectul J. Tyndall) și maximul adsorbției se deplasează spre lungimi de undă λ mari. Culoarea solilor este complimentară celei absorbite. La mediile omogene, absorbția conservativă este neglijabilă.

Solurile sînt transparente deoarece au particule mai mici decît lungimea de undă a luminii vizibile.

Efect J. Tyndall. Un fascicul de raze ce trece printr-o soluție coloidă este difuzat în toate direcțiile și polarizat. Privind perpendicular pe direcția de incidență a fasciculului luminos cu ajutorul ultramicroscopului (v. p. 682) se observă un con (dacă i se dă această formă cu o lentilă convergentă) sub formă de ceață luminoasă numit conul lui J. Tyndall.

Acest fenomen, observat de I. B. Richter (1802) la solii de aur și apoi de M. Faraday (1858), a fost studiat de J. Tyndall (1869). Explicația teoretică a fost dată de Lord Rayleigh (J. Strutt-1871) prin difuziunea luminii. În cazul soluțiilor coloide, difuziunea este intensă.

Soluțiile moleculare formate din particule de dimensiuni mici sînt „optic vide" fiindcă difuziunea are o intensitate mult mai redusă.

Cîmpul electric al unei unde luminoase :

$$E = E_0 \cos 2\pi\,(\nu t - x/\lambda) \qquad (39)$$

(unde E_0 este amplitudinea maximă, E-elongația, ν — frecvența, λ — — lungimea de undă, t — timpul și x — distanța pe linia de propagare) acționează asupra unei particule și produce un dipol indus în aceasta cu moment p dat de expresia :

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\,\pi\,(\nu t - x/\lambda) \qquad (40)$$

unde α este polarizabilitatea particulei. Particula devine un dipol oscilant care este sursa unei radiații (radiația difuzată). Radiația difuzată este sferică. Intensitatea sa este proporțională cu pătratul amplitudinii (care la rîndul său este invers proporțională cu distanța r de la dipol la observator) și proporțională cu sin θ (unde θ este unghiul dintre axa dipolului și dreapta care unește dipolul cu observatorul) deoarece amplitudinea se proiectează pe direcția dipol-observator. În consecință intensitatea radiației difuzate (fluxul energetic pe cm^2) este proporțională cu d^2p/dt^2.

Pentru a obține această valoare se derivează relația (40), se introduce factorul sin θ/r și se împarte cu pătratul vitezei luminii din considerații dimensionale. Se obține :

$$E_d = \frac{4\pi^2\nu^2\alpha E_0 \sin\theta}{c^2 r} \cos 2\pi\,(\nu t - x/\lambda) \qquad (41)$$

unde E_d este intensitatea cîmpului radiației difuzate. Energia care se absorbe pe 1 cm^2 în timp de o secundă se numește intensitate. După teorema lui Poynting aceasta este proporțională cu media valorii E^2 pe o perioadă de vibrație (de la $t = 0$ la $t = 1/\nu$). Folosind ecuația (40) pentru a obține intensitatea radiației incidente I_0 și relația (41) pentru a obține intensitatea luminii difuzate I_d și împărțind se obține :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{16\pi^2\alpha^2 \sin^2\theta}{\lambda^4 r^2} \qquad (42)$$

unde s-a scris λ în loc de c/ν. Relația (42) a fost dedusă de Lord Reyleigh în anul 1871. Aceasta este valabilă pentru particule mai mici decît λ (gaze). Relația arată că lumina difuzată are aceeași lungime de undă ca și cea incidentă și că intensitatea luminii difuzate este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă. Pentru lumina incidentă nepolarizată (naturală) relația este puțin diferită. La dimensiuni mari ale particulelor, lumina difuzată de diferite puncte ale particulei prezintă o diferență de fază. Ca urmare au loc fenomene de interferență care micșorează intensitatea luminii difuzate; luîndu-se în considerare dimensiunile particulelor difuzante și numărul lor din unitatea de volum relația de mai sus suferă unele modificări.

Intensitatea luminii difuzate de 1 cm^3, de mediu difuzant, în funcție de numărul n de particule din cm^3, de volumul V al unei particule și de lungimea de undă λ a luminii incidente, este dată de expresia :

$$I = I_0\, K n V^2/\lambda^z \qquad (43)$$

unde K este o constantă în funcție de indicele de refracție al fazei dispersate și al mediului de dispersie, $z = 4$ pentru dispersii moleculare și $z = 0$ pentru suspensii macroeterogene. Relația (43) este valabilă numai pentru soluri care se desosebesc prin gradul de dispersie și prin concentrația particulelor.

Din aceste relații rezultă că din lumina albă va fi difuzată mai multă lumină albastră decît roșie, fiindcă energia luminoasă difuzată este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă. Soluțiile coloide vor avea o nuanță albăstruie dacă sînt privite prin reflexie (perpendicular pe raza incidentă). Lumina care traversează soluția va fi complimentară celei difuzate. Privită prin transparență (pe direcția razei incidente) soluția coloidă va apare colorată într-o nuanță roșiatică de lungime de

undă mare. Relația (43) arată că mărimea particulelor influențează culoarea lor (K. Schaum — 1921; G. Mie — 1908) cum rezultă din tabelul 153.

Tabelul 153. **Culoarea unor hidrosoli de argint, în funcție de diametrul lor**

Culoarea		Diametrul, Å	
prin reflexie	prin transparență	observat	calculat
Albăstruie	Portocalie	790	800
Albăstruie	Roșie	900	1 000
Verde-cenușie	Roșie-purpurie	1 100	1 200
Galbenă-cenușie	Albastră-violet	1 400	1 400
Galbenă	Albastră	1 600	—
Galbenă-brună	Albastră-verde	1 800	1 800

Întrucît particulele absorb conservativ o parte din lumina incidentă și între lumina incidentă I_0 și cea difuzată I_d există un raport (coeficient de atenuare a intensității luminoase transmise I_d/I_0), sistemele prezintă o turbiditate. Turbiditatea se măsoară pe direcția fascicului incident. Atunci cînd se măsoară intensitatea luminii difuzate, pe o direcție perpendiculară pe a razei incidente, metoda se numește nefelometrică. Lumina difuzată prin efect J. Tyndall și polarizată, prezintă anumite maxime care se deplasează cu mărimea particulelor (efectul G. Mie).

O aplicație directă a difuziunii este *ultramicroscopul* descoperit de E. Zsigmondy și H. Siedentopf (1903). Din cauza difracției luminii în microscop, două puncte nu pot fi văzute distinct dacă sînt separate printr-o distanță minimă d :

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \tag{44}$$

unde λ este lungimea de undă a luminii folosite, n — indicele de refracție al mediului dintre obiect și obiectiv și α — jumătatea unghiului sub care apare lentila obiectivului din punctul privit. Se poate micșora distanța d pînă la 0,11 μ lucrînd prin imersie în ulei de cedru ($n = 1,5$) și cu lumină ultravioletă.

Ultramicroscopul (fig. 299) constă dintr-un microscop *5* prin care trece lumina difuzată de niște particule *4* luminate de o sursă limitată de fante *1,2* și niște lentile *3* care o concentrează într-un con Tyndall. Particulele care pot fi distinse ca puncte separate se numesc submicroni. Cele cu dimensiuni și mai mici care-și manifestă prezența ca un punct luminos difuz, în care nu se pot distinge puncte separate se numesc amicroni (circa 2 $m\mu$).

Ultramicroscopul permite determinarea dimensiunilor particulelor într-un mod indirect. Se delimitează un volum V în cîmpul vizual al

microscopului și în acest volum se determină numărul de submicroni Z. Cunoscînd concentrația (c în g/cm^3) din modul în care s-a preparat soluția și densitatea ρ a dizolvantului, volumul V_1 al unei particule din sistemul monodispers se află egalînd masa unei particule $V_1\rho$ înmulțită cu numărul particulelor Z, cu masa totală V_c a substanței dispersate :

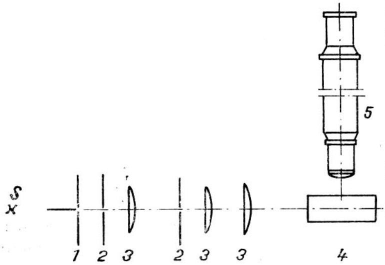


Fig. 299

$$V_1 = \frac{Vc}{Z\rho} \tag{45}$$

Admițînd că particula are formă sferică cu rază r și volumul $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$ rezultă :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3Vc}{4\pi Z\rho}} \tag{46}$$

Fenomene electrice coloidale. H. von Helmholtz (1879) a admis că la suprafața de separație a două faze există un strat dublu electric care se comportă ca un condensator. Deși după Helmholtz gradientul de potențial este net, după G. Gouy (1909) el este difuz.

După O. Stern (1924) stratul dublu are două părți : o parte este formată de stratul monomolecular de la suprafață, care rămîne fix. În acest strat potențialul scade brusc ; a doua parte a stratului dublu este difuză și particulele se pot mișca datorită agitației termice, potențialul scade gradat pînă în interiorul lichidului unde el este constant. Notînd cu A potențialul solidului, cu C căderea de potențial în stratul fix și cu B potențialul soluției, se obține diagrama a (fig. 300). Diagrama b se referă la cazul unei absorbții puternice a ionilor negativi. Potențialul implicat în fenomene de electroosmoză și alte fenomene se numește potențial electrocinetic ζ. Potențialul termodinamic π (v. p. 570) între solid și interiorul soluției este diferit de zeta care măsoară căderea de potențial dintre stratul fix de ioni aflat la distanța d de suprafață și interiorul soluției. Potențialul zeta se definește admițînd că stratul dublu difuz este echivalent cu un condensator de distanțe d între plăci și sarcina ρ pe cm^2. Dacă ε este constanta dielectrică între plăcile ipotetice, atunci :

$$\zeta = \frac{4\pi d}{\varepsilon}\rho \tag{47}$$

Potențialul ζ poate fi determinat din măsurători electroosmotice sau din viteza de migrare a solilor la electroforeză. El este puternic influen-

țat de natura ionilor din soluție (J. Perrin — 1904). Toate schimbările care modifică potențialul ζ influențează stabiltatea coloizilor.

Conductibilitatea electrică a coloizilor depinde de încărcarea electrică a suprafeței și este mai mică decît a electroliților. Regula lui E. Cohen

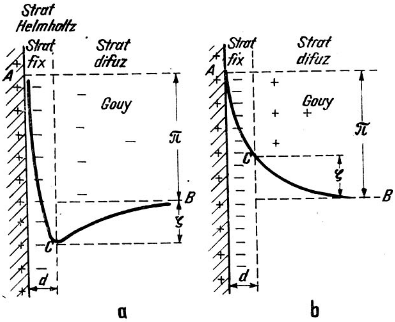


Fig. 300

(1898) arată că la punerea în contact a două medii, mediul (dielectricul) cu constanta dielectrică mai mare se încarcă pozitiv și invers. Încărcarea electrică se datorește diferenței de nivel energetic al electronilor periferici, disocierii unor molecule de pe suprafață, adsorbției unor ioni din mediul și adsorbției unor molecule care se disociază în stratul de adsorbție (tabelul 154).

Tabelul 154. **Sarcinile electrice ale unor coloizi în soluție apoasă**

Coloizi pozitivi	Coloizi negativi
$Fe(OH)_3$	Au, Pt, Ag, S
$Al(OH)_3$	As_2S_3, Sb_2S_3, CdS
$Cr(OH)_3$	SiO_2, SnO_2, V_2O_5
$Cd(OH)_2$	Mastic
$Cu(OH)_2$	Purpura lui Cassius
TiO_2, ZrO_2, CeO_2	Amidon

De exemplu, coloidul $[Fe(OH)_3]_n$ $Fe(OH)_2NO_3$ se disociază în : $[Fe(OH)_3]_n$, $Fe(OH)_2^+$ și NO_3^-, iar coloidul (AgCl) adsoarbe ioni Ag^+ și Cl^- trecînd în $[(AgCl)xAg^+]^{x+}$ sau $[AgCl\ x\ Cl^-]^{x-}$.

Multe fenomene se explică prin existenţa la suprafaţa particulelor a unui strat dublu electric fix şi apoi a altuia difuz. Energia superficială liberă a unei particule coloide încărcate electric este mai mică decît a particulei neutre; deci aceste sisteme coloide sînt mai stabile decît cele neutre, gradul de stabilitate crescînd cu gradul de dispersie.

Încărcarea electrică a suprafeţelor se poate dovedi cu ajutorul electrometrului lui G. Lippmann (1873) (v. p. 770).

Toate fenomenele electrice ale coloizilor sînt determinate de acest strat dublu electric, de sarcina şi de potenţialul superficial.

Electroosmoza. Fenomenul electroosmozei a fost descoperit de F. F. Reiss (1807). Acesta constă dintr-o difuziune a mediului de dispersie prin porii membranei semipermeabile sub acţiunea cîmpului electric. Asimilînd membrana cu un sistem de capilare se poate afla debitul V al mediului de dispersie prin membrană. Viteza v de deplasare a stratului aflat la distanţa d de suprafaţa fixă a capilarei sub acţiunea unui cîmp electric E/l (E fiind diferenţa de potenţial şi l distanţa dintre electrozi) rezultă din egalitatea între forţa care acţionează asupra stratului difuz $s\rho E/l$ (unde ρ este sarcina superficială şi s suprafaţa) şi forţa de frecare, care după Newton este $F = \frac{\eta sv}{d}$ (η este coeficientul de viscozitate):

$$\frac{\eta sv}{d} = \frac{\rho sE}{l} \tag{48}$$

Ţinînd seama de relaţia (47) şi simplificînd, se obţine :

$$v = \frac{\varepsilon E \zeta}{4\pi \eta l} \tag{49}$$

Debitul V de lichid este egal cu produsul între viteza liniară de curgere şi secţiunea capilarei S :

$$V = v \cdot S = \frac{\varepsilon S E \zeta}{4\pi\eta l} \tag{50}$$

Electroforeza. Acest fenomen reprezintă migraţia coloizilor sub acţiunea cîmpului electric. A fost descoperită de F. F. Reiss (1807) şi de S. E. Linder şi H. Picton (1892). Dacă transportul se face spre anod, fenomenul se numeşte anaforeză, iar dacă migrarea se face spre catod fenomenul se numeşte cataforeză. Pe baza acestui fenomen se determină semnul sarcinii particulelor coloide şi potenţialul electrocinetic (care reprezintă o fracţiune din potenţialul superficial).

Raza mare a particulelor coloide şi învingerea unei rezistenţe mai mari decît la soluţiile simple de electroliţi corespunde unui potenţial de electroforeză de ordinul zecilor de volţi, deci de zece ori mai mare decît pentru electroliţi.

E. Hückel, H. von Helmholtz, M. Smoluchowschi au stabilit relații care definesc vitezele de transport adică mobilitatea electroforetică.

În cazul electroforezei migrează particula coloidă. Se poate defini o viteză electroforetică absolută U egală cu viteza de deplasare în cîmp unitar, care după relația (49) se scrie :

$$U = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\,\eta} \tag{51}$$

Aceasta este relația lui Hückel (P. Debye și E. Hückel — 1924).

Viteza electroforetică depinde de : densitatea electrică superficială, potențialul electrocinetic, viscozitatea, cîmpul electric, diametrul, forma și orientarea particulelor coloide.

Mobilitățile coloizilor, vitezele de transport sînt mici în raport cu cele ale ionilor (tabelul 155).

Tabelul 155. **Vitezele de transport ale unor coloizi**

Natura particulei	Viteza de transport $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$
Sulfură de arsen	$-2{,}2 \cdot 10^{-4}$
Albastru de Prusia	$-4{,}0 \cdot 10^{-4}$
Aur preparat chimic	$-3{,}0 \cdot 10^{-4}$
Aur (metoda Bredig)	$-2{,}16 \cdot 10^{-4}$
Plumb	$+1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Bismut	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de fier	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$

Adăugîndu-se un electrolit la o soluție coloidă, viteza se poate micșora și apoi își poate schimba semnul. Viteza de transport a particulelor se anulează la punctul izoelectric. După acest punct, particula coloidă își schimbă semnul. Coloizii organici se deplasează foarte încet.

Electroforeza se poate face pe coloane sau pe hîrtie. Aparatele constau din doi electrozi laterali legați de o celulă de electroforeză în care poate intra soluția pe la partea superioară.

Inversul fenomenului de electroforeză este efectul F. P. Dorn (1880), care pune în evidență existența unui curent de sedimentare măsurat la electrozii care se găsesc la înălțimi diferite. Alte fenomene electrice sînt : electrodializa, electroultrafiltrarea, electrodecantarea.

Fenomene de suprafață. Suprafața este sediul tuturor forțelor moleculare de interacțiune cu mediul înconjurător, pe care se bazează fenomenele coloidale. Moleculele stratului superficial fiind atrase numai dintr-o singură direcție manifestă o tendință mai mare de a se atrage între ele pentru a compensa lipsa de atracție spre exterior și a asigura stratului

superficial aceeaşi coeziune ca şi în interior. Această forţă se numeşte tensiune superficială. Ea se mai defineşte ca lucrul mecanic folosit pentru a mări sau micşora suprafaţa lichidului cu 1 cm².

Ascensiunea capilară, udarea, etalarea, adeziunea depind de tensiunea superficială sau interfacială. Unele dintre aceste fenomone au fost studiate la starea lichidă.

Adsorbţia. Suprafaţa este sediul unui fenomen foarte important, adsorbţia. Adsorbţia trebuie deosebită de absorbţie în care substanţele se concentrează în interiorul fazelor respective. Adsorbţia este însoţită aproape întotdeauna şi de concentrare în interiorul fazei, mecanismul concentrării fiind fizic (adsorbţie) sau chimic (chimisorbţie). Corpul pe a cărui suprafaţă are loc fenomenul adsorbţiei, se numeşte adsorbant, iar substanţa adsorbită se numeşte adsorbat. Pe lîngă adsorbţia fizică (nespecifică), şi chimică (specifică) mai există adsorbţie de schimb sau de permutaţie. Ea creşte cu suprafaţa adsorbantă şi depinde de natura adsorbantului şi a adsorbatului.

I. W. Gibbs (1876) a stabilit o relaţie referitoare la dependenţa coeficientului de adsorbţie de concentraţie şi tensiunea superficială.

În cazul unui sistem format din două faze, energia liberă (v. p. 571) are valoarea :

$$F = F_1 + F_2 + F_{12} \tag{52}$$

unde F_1 şi F_2 sînt energiile libere ale fazei 1 şi 2, iar F_{12} este energia liberă superficială. Valoarea lui F_{12} se află înmulţind tensiunea superficială σ cu suprafaţa totală s_{12} :

$$F_{12} = \sigma s_{12} \tag{53}$$

Tensiunea superficială σ este lucrul mecanic cheltuit pentru crearea unităţii de suprafaţă (dyn/cm). În cazul dizolvantului pur, energia liberă a unităţii de suprafaţă $\frac{F_{12}}{s_{12}}$ este chiar tensiunea superficială σ. În cazul soluţiilor intervine un termen conţinînd potenţialul chimic al dizolvatului

$$F_{12} = \sigma + \mu_a \tag{54}$$

dacă soluţia superficială este diluată. Se numeşte coeficient de adsorbţie a excesul de moli din unitatea de suprafaţă a stratului superficial faţă de interiorul soluţiei. Dacă n_{12} este numărul de moli din interfază şi n_1 cel din interiorul fazei, atunci se poate scrie :

$$a = \frac{n_{12} - n_1}{s_{12}} \tag{55}$$

Valoarea coeficientului a se exprimă în mol/cm². Expresia se derivă la temperatură constantă în raport cu coeficientul de adsorbţie a care este

o concentrație superficială, spre a vedea cum variază energia liberă cu adsorbția :

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial a} = \frac{\partial \sigma}{\partial a} + \mu + a\frac{\partial \mu}{\partial a} \tag{56}$$

Prin definiție :

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial a} = \mu \tag{57}$$

cu care relația (56) devine :

$$-\frac{d\sigma}{da} = a\,\frac{d\mu}{da} \tag{58}$$

Înmulțind această expresie cu $\frac{da}{d\mu}$ și simplificînd, rezultă izoterma de adsorbție a lui I. W. Gibbs :

$$-\frac{d\sigma}{d\mu} = a \tag{59}$$

Tensiunea superficială a unei soluții depinde nu numai de natura dizolvantului ci și de concentrația substanței dizolvate. Se demonstrează acest fapt în modul următor.

Potențialul chimic μ se poate exprima în funcție de concentrație :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln c \tag{60}$$

sau μ° fiind constant, diferențiala lui va fi :

$$d\mu = RT\, d \ln c \tag{61}$$

cu care expresia (59) devine :

$$a = -\frac{d\sigma}{RT\, d \ln c} \tag{62}$$

Ținînd seama de egalitatea $d \ln c = \frac{dc}{c}$, coeficientul de absorbție devine :

$$a = -\frac{c}{RT}\,\frac{d\sigma}{dc} \tag{63}$$

care este o altă formă a izotermei lui Gibbs.

Relația lui Gibbs se aplică la adsorbția pe gaze sau pe lichide. Dacă activitatea superficială $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, atunci $a > 0$, și invers. Deci substanțele

care prin dizolvare în lichid coboară tensiunea superficială a lichidului se vor adsorbi în stratul superficial cu atît mai mult, cu cît această coborîre este mai mare și se numesc tensioactive sau capilar-active. Dacă o substanță ridică tensiunea superficială a dizolvantului în raport cu adsorbantul considerat, atunci ea nu se va adsorbi pe acel adsorbant și se numește capilar-inactivă.

Variația tensiunii superficiale în raport cu variația concentrației este pozitivă sau negativă, după cum creșterea concentrației aduce o creștere a tensiunii superficiale (substanțe capilar-active) sau o scădere a ei (substanțe capilar-inactive).

Dacă, de exemplu, se provoacă spumarea soluției apoase de alcool amilic sau acid acetic, substanțe care coboară tensiunea superficială, se observă că în apă concentrația alcoolului amilic sau a acidului acetic este mai mică decît spuma, ceea ce arată o adsorbție a acestor substanțe capilar-active pe bulele de aer.

Pentru adsorbția pe solide s-a stabilit o relație empirică numită izoterma lui H. Freundlich :

$$a = \alpha c^{1/n} \tag{64}$$

unde a reprezintă numărul de moli de substanță adsorbită pe unitatea de greutate de adsorbant ; c — concentrația substanțelor, iar α și n — două constante caracteristice pentru fazele în prezență. Pentru gaze, dacă b este cantitatea totală de substanță adsorbită și g — cantitatea de adsorbant, în grame, ținînd seama de faptul că presiunea p a gazului este proporțională cu concentrația se obține :

$$a = \beta\, p^{1/n} \text{ sau } \frac{b}{g} = \alpha\, c^{1/n} \tag{65}$$

Pentru adsorbția argonului pe cărbune se aplică foarte bine formula lui H. Freundlich (tabelul 156).

Tabelul 156. **Adsorbția argonului pe cărbune**

p, cm Hg	n, mol (exp)	n, mol (calc)
0,8	1,6	3,2
1,9	3,7	5,4
2,4	5,0	6,3
5,4	9,9	10,3
9,84	15,4	14,7
12,9	18,6	17,3
21,8	24,0	23,7
29,5	28,8	28,4
56,4	39,4	41,9
75,8	46,9	50,1

$\alpha = 3{,}698$; $1/n = 0{,}2604$

În general, adsorbția scade cu creșterea temperaturii.

I. Langmuir, W. B. Hardy și W. D. Harkins (1916—1918) au emis o teorie a adsorbției gazelor pe adsorbanți solizi, după care pe toată suprafața adsorbantului se formează un strat monomolecular de substanță adsorbantă care s-ar orienta în așa fel, încît partea care se îndreaptă spre adsorbant să se lege de acesta. Pe suprafața adsorbanților există centre active de molecule sau atomi care creează un cîmp de forțe. Acest cîmp de forțe face posibilă fixarea moleculelor de gaz pe adsorbant.

Cînd substanța nu are nici o afinitate față de adsorbant înseamnă că nu se poate adsorbi.

La echilibru, numărul moleculelor care se adsorb este egal cu numărul moleculelor care se desorb. Altfel spus viteza de adsorbție v_a va fi egală cu cea de desorbție v_s.

Viteza de adsorbție este proporțională cu presiunea p și cu numărul centrelor active neocupate $x_0 - x$ dacă se notează cu x numărul de centre ocupate și cu x_0 numărul total de centre active :

$$v_a = K_a \cdot p(x_0 - x) \tag{66}$$

unde K_a este o constantă de viteză. Viteza de desorbție este proporțională cu numărul de centre ocupate :

$$v_d = K_d \cdot x \tag{67}$$

unde K_d este altă constantă de viteză.

Egalînd cele două viteze la echilibru $v_a = v_d$ și notînd $K = \frac{K_a}{K_d}$ se obține :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{K_p}{1 + K_p} \tag{68}$$

Dar fracțiunea centrelor ocupate este egală cu raportul între numărul de moli n adsorbiți pe un gram de adsorbant în stratul monomolecular și numărul maxim de moli n_m care se adsorb la saturație pe un gram de adsorbant în acest strat :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{n}{n_m} \tag{69}$$

Cu această relație se obține :

$$n = \frac{n_m K_p}{1 + Kp} \tag{70}$$

După W. B. Hardy, I. Langmuir și W. O. Harkins, un acid gras cu formula $CH_3(CH_2)_n$ COOH se răspîndește pe apă într-un strat monomolecular cu grupa carboxil care are afinitate față de apă spre interiorul lichidului, iar grupa metil fără afinitate pentru apă, spre exterior, molecula fiind perpendiculară pe suprafața apei.

Legea lui I. Langmuir s-a putut verifica într-o serie de cazuri (adsorbția CO_2 pe mică etc.), deși de multe ori adsorbția este mult mai mare decît corespunde unui strat monomolecular. Izoterma BET (Brunauer-Emmett și Teller-1938) ia în considerare adsorbția în straturi plurimoleculare.

O aplicație importantă a adsorbției este cromatografia. Dintr-un amestec de substanțe capabile să se adsoarbă cu viteze de adsorbție diferite

care trece printr-o coloană cu adsorbant va fi adsorbit întîi, în partea superioară a coloanei, componentul cu viteza de adsorbţie cea mai mare, pe cînd componentul cu viteza de adsorbţie mai mică, se adsoarbe în partea inferioară a coloanei. Des întrebuinţată este cromatografia prin eluţie cînd un dizolvant potrivit (eluant) desoarbe de pe o coloană substanţa adsorbită (developarea cromatogramei). Se pot face în acest fel separări cantitative. Prima cromatogramă a fost realizată de M. S. Ţ v e t (1906).

Adsorbţia specifică nepolară, dependentă de natura substanţelor adsorbite se numeşte *chimisorbţie.* Chimisorbţia precede reacţiile chimice care au loc în prezenţa unui anumit adsorbant numit catalizator, iar reacţia respectivă se numeşte reacţie de contact sau reacţie catalitică eterogenă.

ALTERAREA COLOIZILOR

Coagularea. Procesul de contopire a particulelor unui sistem coloidal în agregate mai mari se numeşte *coagulare.* Stabilitatea sistemului dispers depinde de învelişul de lichid şi de sarcina electrică a particulei. Aceşti doi factori împiedică apropierea particulelor. În cazul particulelor liofobe, cînd stabilitatea depinde exclusiv de sarcină, adăugarea de electroliţi poate descărca particula, ceea ce îi permite să se apropie de alte particule şi să crească, adică să coaguleze.

Coagularea modifică o serie de proprietăţi ale coloidului, ca efectul Tyndall, coloraţia, turbiditatea, viscozitatea etc., din a căror variaţie se apreciază coagularea. Coagularea se poate urmări şi la ultramicroscop.

Procesul coagulării se produce în timp şi, după viteza respectivă, se deosebesc coagulare latentă, lentă şi rapidă.

Se observă la un moment dat (punct de clarificare) o creştere a opalescenţei urmată de precipitare (floculare şi sedimentare).

Punctul de clarificare are loc la echivalenţă (titrare coloidală, A. L o t t e r m o s e r). Nu la toţi solii, însă, punctul de clarificare coincide cu punctul de echivalenţă. Se observă că procesul coagulării se produce brusc la o anumită cantitate de electrolit, numită *prag de coagulare.*

După regula H. S c h u l z e — W. B. H a r d y (1888), coagularea se produce cu ioni de semn contrar sarcinii coloidului şi pragul de coagulare scade în progresie cînd geometrică atunci valenţa ionului coagulant creşte în progresie aritmetică. Regula este valabilă la concentraţii mari ale solilor studiaţi.

A. A. W a n n o w (1936) a propus măsurarea pragului de coagulare pe cale turbidimetrică. S-a ajuns la concluzia că la concentraţii mici ale solilor, pragul de coagulare al cationilor monovalenţi variază invers proporţional cu concentraţia solilor. În cazul cationilor divalenţi, în aceleaşi condiţii, pragul de coagulare nu depinde de concentraţie, iar în cazul cationilor trivalenţi, creşte proporţional cu concentraţia (E. B u r t o n — — 1920). W. O s t w a l d (1936) a arătat că, regula lui E. B u r t o n este valabilă numai pentru activităţile ionilor coagulanţi şi este independentă de natura solilor.

S-au constatat o serie de anomalii de coagulare : dublă coagulare (redizolvarea precipitatului la adăugare continuă de electrolit și coagulare din nou), acomodarea solilor (creșterea pragului de coagulare), sensibilizarea (coagulare cu amestecuri de electroliți în cantitate mai mică decît corespunde pragului de coagulare), coagularea reciprocă a solilor etc.

Coagularea depinde și de factori fizici : temperatură, presiune, viscozitate, tensiune superficială, mărimea particulelor și se realizează prin variație bruscă de temperatură, agitare mecanică, dializă prelungită, electroforeză, ultrasunete, acțiunea unor radiații.

M. von Smoluchovschi (1916) a calculat viteza de coagulare rapidă, pentru sisteme monodisperse. El a admis următorul mecanism : la început are loc atingerea a două particule primare cu formarea unui agregat sau a unei particule secundare. Ulterior procesul se poate imagina ca întîlnirea particulelor primare cu celelalte mai mari pînă la formarea flocoanelor mari.

Notînd cu $\Sigma_i n_i$ numărul total de particule (primare n_1, secundare n_2 etc.) viteza de coagulare se exprimă, admițînd un proces de ciocniri bimoleculare, prin relația :

$$\frac{\mathrm{d}\,(\sum_i n_i)}{\mathrm{d}t} = -K\,(\sum_i n_i)^2 + \frac{1}{2}K\,(\sum_i n_i)^2 \qquad (71)$$

unde termenul al doilea reprezintă numărul de particule rămase după ciocnire și K o constantă de viteză.

Integrînd această ecuație, se obține :

$$\sum_i n_i = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{2} K n_0 t} \qquad (72)$$

unde n_0 este numărul de particule aflate în sol la timpul $t = 0$: $n_0 = (\sum_i n_i)$ valoare care s-a luat ca limită inferioară a integralei de mai sus, limita superioară fiind $\sum_i n_i$. Se observă că după timpul $t = \frac{2}{Kn_0}$ numărul particulelor devine $(\sum_i n_i)_t = n_t = \frac{n_0}{2}$. Timpul t sau $t_1/_2$ se numește *timp specific de coagulare.*

Particula este înconjurată de o sferă de protecție cu rază R_p, la care respingerea particulelor se transformă în atracție.

În conformitate cu legile lui A. Fick (1855), pătrunderea unei particule străine de rază r în sfera respectivă se face cu o viteză proporțională cu suprafața sferei de protecție $S = 4\,\pi\,R_p^2$.

Această suprafață introdusă în prima lege a lui A. F i c k și calculînd prin integrarea celei de a doua legi a lui A. F i c k coeficientul dc/dx, se obține pentru viteza de difuziune a particulelor primare :

$$\frac{dn_1}{dt} = 4\pi n_0 \ (DR_p t + 2R_p^2 \sqrt{Dt/\pi} \tag{73}$$

din care M. v o n S m o l u c h o w s k i reține primul termen. După integrare se obține :

$$n_1 = 4\pi DR_p n_0 \, t \tag{74}$$

Relația (73) reprezintă viteza de dispariție a particulelor primare.

Ținînd seama de relația (74), viteza de dispariție a particulelor primare se scrie din nou :

$$\frac{dn_1}{dt} = 8\pi \ DR_p {n_1}^2 \tag{75}$$

unde valoarea dublă opt, apare din faptul că se consideră și particula inițială tot în mișcare browniană ca și prima particulă. Avînd în vedere că și particulele primare evoluează tot după o ecuație de ordinul al doilea :

$$\frac{dn_1}{dt} = - Kn_1 \sum_i n_i \tag{76}$$

unde n_i sînt particulele de specia i, se obține prin comparație cu expresia (74) valoarea constantei de viteză :

$$K = 8 \, \pi \, DR_p \tag{77}$$

Ținînd seama de valoarea coeficientului de difuziune (v. relația 26) și considerînd $R_p = 2r$ se obține pentru timpul specific de coagulare :

$$t = \frac{3 \, \eta}{4kTn_0} \tag{78}$$

unde η este viscozitatea dispersantului, iar pentru viteza de coagulare expresia (tabelul 157) :

$$v = \frac{2RTr}{3N \, \eta} \, (\textstyle\sum_i n_i)^2 \tag{79}$$

Teoria lui M. v o n S m o l u c h o w s k i este valabilă cînd fiecare ciocnire a particulelor duce la contopirea lor.

Tabelul 157. **Coagularea solului de aur**

t, s	Σn (exp)	Σn (calc)
0	1,97	1,97
2	1,35	1,65
5	1,19	1,31
10	0,89	0,93
20	0,52	0,54
40	0,29	0,25

Stabilitatea solilor depinde de foarte mulţi factori : solubilitatea solului dispersat, mărimea, forma, polidispersia, viscozitatea, densitatea, constanta dielectrică etc., asupra cărora se poate acţiona spre a împiedica „îmbătrînirea" (coagularea). Stabilitatea coloizilor este explicată de mai multe teorii. Teoria chimică afirmă că stabilitatea depinde de compoziţia şi reacţiile chimice superficiale ale solilor. Teoria electrochimică explică stabilitatea în corelaţie cu stratul dublu electric de la suprafaţa particulei. Cîmpul electric superficial micşorează energia liberă a particulei şi o stabilizează. Teoria fizică a interacţiunii, admite la distanţe mari repulsii între straturi difuze de acelaşi semn.

La o energie cinetică mare, straturile difuze de contraioni se întrepătrund şi ajung în zona stratului Stern (intermediar între cel fix şi cel difuz) de semn contrar cînd încep să se manifeste forţele de atracţie moleculare van der Waals-London şi particulele coagulează.

Cînd se amestecă doi coloizi pot avea loc două fenomene : sensibilizarea lor faţă de acţiunea coagulantă a electroliţilor sau protecţia lor contra acţiunii coagulante a acestora.

Sensibilizarea are loc mai ales cînd se adaugă soluţii coloide de sarcină electrică diferite, încît să rezulte o soluţie coloidă în apropierea punctului izoelectric.

Stabilizarea solilor liofobi cu agenţi de protecţie se poate face prin încărcarea electrică, prin legarea de particule mai mari şi cu agenţi tensioactivi sau coloizi de asociaţie.

Stabilizarea prin coloizi de protecţie constă în transmiterea stratului dublu sau a liosferei coloidului de protecţie, particulelor liofobe ale coloidului protejat. Uneori, particulele coloidului de protecţie fiind foarte mari, coloidul protejat se adsoarbe la acestea. Această cantitate foarte mică de adaosuri protectoare dovedeşte acest lucru. Uneori acest adaos corespunde formării unui strat monomolecular.

Un caz în care particulele solului protejat se adsorb pe suprafaţa particulelor solului de protecţie este cazul solilor de aur, purpura lui A. C a s s i u s protejaţi cu $Sn(OH)_4$.

Acţiunea protectoare se exprimă empiric prin *indicele* sau *cifra de aur* (R. Z s i g m o n d y). Aceasta reprezintă cantitatea de agent de protecţie (în miligrame) care trebuie adăugată la 10 cm^3 sol de aur preparat după Zsigmondy), conţinînd o cantitate de aur de 0,05—0,06 g/l pentru a împiedica coagularea rapidă a solului respectiv în prezenţa a 1 ml soluţie NaCl 10%.

Coagularea soulului de aur se constată prin trecerea sa din purpuriu în albastru.

Peptizarea. Dispersia spontană în prezenţa anumitor adaosuri a coloizilor liofili şi liofobi se numeşte *peptizare*. Substanţa adăugată se numeşte *peptizant*.

Peptizarea este o dispersie chimică în care substanţele insolubile (liofobe), liogelurile (gel umed) sau xerogelurile (gel uscat) coloizilor liofili

se dispersează. Peptizanţii sînt atît substanţe anorganice (acizi, baze, săruri) cît şi substanţe organice. Prin urmare, peptizarea este trecerea în stare de sol a unui coloid precipitat.

Se deosebesc patru tipuri de peptizare : adsorbtivă, disolutivă, chimică şi coloidală.

Peptizarea adsorbtivă se realizează prin adsorbţia ionilor unui electrolit neutru sau a unui neelectrolit care nu reacţionează cu substanţa peptizată. Halogenurile de argint pot fi peptizate cu halogenuri alcaline.

Peptizarea disolutivă constă în formarea unei combinaţii solubile între peptizant şi coloid, care peptizează apoi toată cantitatea de coloid. Astfel se interpretează peptizarea FeOOH de către HCl :

$$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

$$FeOOH + Fe^{3+} = FeOOH \cdot Fe^{3+}$$

Peptizarea chimică constă în formarea unui compus chimic precipitat, care apoi peptizează spontan cu componentele soluţiei. Astfel se formează solul $BiONO_3$:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

Peptizarea coloidă se produce cu ajutorul coloizilor liofili de protecţie sau al agenţilor activi de suprafaţă. Se menţionează peptizarea cu detergenţi în procesul de spălare. Peptizarea cu coloizi este un proces de adsorbţie în care caracterul liofil al peptizantului este transmis dispersoidului peptizat.

O serie de mărimi caracterizează procesul peptizării (W. O s t w a l d — 1927) : intensitatea peptizării, capacitatea de peptizare, distribuţia peptizării (mărimea particulelor) şi viteza de peptizare. O relaţie între aceste mărimi este dată de regula precipitatului (W. O s t w a l d şi A. B u z a g h), după care la o variaţie continuă a cantităţii de corp depus (precipitat sau gel), concentraţia dispersoidului peptizat variază, trecînd printr-un maxim pentru aceeaşi cantitate de peptizant.

Peptizarea nu este posibilă decît pentru coloizii reversibili. Acelaşi agent poate avea efecte diferite în procesul de peptizare. Astfel se ştie că hidroxizii de zinc, aluminiu şi crom trec în soluţie sub acţiunea unui exces de hidroxid de potasiu. Au loc două fenomene : formarea unor săruri complexe (de zinc puţine şi de aluminiu multe) şi un fenomen de peptizare datorit ionilor. Acest fenomen se poate pune în evidenţă prin ultrafiltrare, cînd se pot din nou separa hidroxizii respectivi.

Chiar unii coloizi ireversibili, cum sînt sulfurile, hidroxizii metalelor pot peptiza cu condiţia să fie proaspăt precipitaţi. Pentru a împiedica trecerea precipitatelor prin filtru, se adaugă soluţiillor de spălare o cantitate mică de agent de precipitare (coagulant) spre a împiedica peptizarea. Spălarea cu apă curată îndepărtează ionii care au coagulat precipitatul şi care se găsesc în stratul de adsorbţie. La precipitarea sulfurilor, dacă se spală precipitatul cu o soluţie de hidrogen sulfurat şi acid clorhidric sau

de azotat de potasiu, acțiunea peptizantă este împiedicată. În cazul solilor colorați, peptizarea se provoacă. Culoarea acestor soli servește la determinarea elementelor respective.

Coacervarea. Prin salifierea unui sol hidrofil, de multe ori în locul unui solid se formează un agregat lichid, care rezultă sub forma unor picături vîscoase, în locul unei faze continue lichide. Fenomenul a fost numit coacervare (H. G. B. de Jong, H. R. Kruyt, 1929). Coacervatele (picăturile) se formează cel mai ușor cînd doi soli hidrofili cu sarcini opuse, se amestecă în proporții convenabile. Se admite că moleculele de apă din stratul exterior cedează atracțiilor electrostatice dintre ionii de semn opus și se formează astfel o picătură microscopică sau chiar macroscopică. În coacervat macromoleculele se structurează mai departe, organizîndu-se într-o formă superioară.

Dispersia coacervatului este favorizată de adaosul unor ioni (I^-, SCN^-) care favorizează hidratarea particulelor. Ionii cu valență mai mare care micșorează potențialul zeta al lor, au același efect.

Tixotropia. Cînd se adaugă cantități convenabile de electroliți la un sol de hidroxid de fier (III), se formează o pastă gelatinoasă care posedă proprietatea remarcabilă de a se fluidiza prin agitare și apoi de a se reface gelul la repaos (A. Szegvari și E. Schalek — 1923).

Acest fenomen a fost numit *tixotropie* (limba greacă — schimb prin atingere) de către H. Freundlich. Cum este de așteptat, fenomenulde tixotropie este dependent de o concentrație anumită a electrolitului. Dacă concentrația este prea mare, solul precipită într-o formă floconoasă care nu mai poate fi dispersată prin agitare. Tixotropia este un fenomen de structurare și destructurare care se constată cel mai frecvent prin anomaliile de variație a viscozității.

Tixotropia se poate explica prin mai multe teorii. Teoria solvatării afirmă că este vorba de o creștere a liosferei prin moleculele de apă orientate atît de mult, încît particulele coloide nu se pot mișca liber și devin un gel. Ruperea acestei liosfere la scuturare ar produce lichefierea.

O altă teorie mai verosimilă admite că tioxotropia este un fenomen de structurare coloidală. Un sistem tixotrop poate fi anizotrop sau anizometric sau ambele, astfel încît particulele electrice și apa sînt inegal distribuite. Cînd se adaugă o cantitate anumită de electroliți spre a le reduce potențialul zeta la o anumită valoare, particulele pot forma un gel numai dacă sînt corect orientate. Suprafața în contact poate fi mică și o mică intervenție poate distruge ușor structura gelului.

Astăzi, fenomenul de tixotropie este caracterizat de o serie de mărimi (coeficient de rupere tixotropă, coeficient de timp al ruperii tixotrope etc.) și măsurat cu aparate mumite tixometre.

Sinereza. Fenomenul de sinereză a fost observat de T. Graham în anul 1861 care a propus și termenul respectiv. Datorită fenomenului de îmbătrînire, gelurile îmbibate încep să separe cu timpul

lichidul reținut, contractîndu-se treptat. Acest fenomen se numește *sinereză*.

W. O s t w a l d a observat că de fapt nu se separă dizolvant pur, ci o soluție foarte diluată ce conține și substanță coloidă. Acest fenomen se observă la amidon, iaurt, pîine etc. Sinereza constituie un proces de continuare a coagulării, ca și gelatinizarea (S. M. L i p a t o v, 1927). Sinereza depinde de concentrația ionilor de hidrogen și poate fi frînată prin adăugare de săruri solubile cu afinitate față de gel sau prin adăugarea unui gel protector.

Sinterizarea. Acest fenomen constă în contopirea pulberilor în blocuri de formă dorită prin topirea rugozităților exterioare ale particulelor pulberii respective la o temperatură inferioară, dar apropiată, punctului de topire.

Fritarea este un proces de sinterizare uscată. La metale, temperatura de fritare este circa 1/3 din temperatura de topire. La săruri este de 0,57 din temperatura de topire.

19

ECHILIBRUL CHIMIC

LEGEA ACŢIUNII MASELOR

Reacţiile dintre diferitele substanţe au fost considerate de Albertus Magnus (1250) ca fiind datorite afinităţii. E. F. Geoffroy a stabilit (1718) tabele de afinitate. C. F. Wenzel (1777) a considerat viteza cu care acizii acţionează asupra metalelor ca o măsură a afinităţii. Abia în anul 1799 C. L. Berthollet a scos în evidenţă importanţa concentraţiei. M. Berthelot şi Péan de Saint Gilles au studiat formarea esterului din alcool şi acid acetic (1862—1863) şi au stabilit clar influenţa concentraţiei. Reacţiile se considerau opuse şi statice, adică se considera că ele încetează la echilibru. A. W. Williamson (1850) studiind mecanismul de eterificare al alcoolului cu acid sulfuric concentrat a ajuns la concluzia că echilibrul este dinamic. Aceste idei au permis lui C. M. Guldberg şi P. Waage (1864—1867) să stabilească legea acţiunii maselor. Abia în a doua jumătate a secolului trecut a apărut în mod clar ideia reacţiilor opuse.

Reacţii opuse şi izolate. M. Bodenstein (1897) a verificat faptul că reacţia dintre hidrogen şi iod este independentă de presiune, iar A. H. Taylor şi R. H. Crist (1941) au arătat că este vorba de un echilibru.

Dacă reacţionează într-un balon închis cantităţi echimoleculare de iod şi hidrogen la 356°C, elementele se combină pînă în momentul în care s-a format 80% din cantitatea de acid iodhidric indicată în ecuaţia chimică. Reacţia incompletă se scrie simbolic cu o săgeată :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI \qquad (1)$$

Restul de hidrogen şi iod (20%) nu se mai combină, oricît s-ar insista la această temperatură. Încălzind la 356°C o cantitate de acid iodhidric, acesta se descompune în H_2 şi I_2, însă numai pînă cînd se formează 10% hidrogen şi 10% iod. Se poate deci scrie reacţia incompletă : $2HI \rightarrow H_2 + I_2$. Indiferent din ce direcţie s-ar realiza echilibrul, proporţiile cantităţilor de H_2,I_2 şi HI care se găsesc în prezenţă la 356°C sînt aceleaşi. Această reacţie se numeşte opusă şi se notează simbolic astfel :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad (2)$$

Pentru ca proporţia de combinare să fie 80% este necesar ca temperatura să fie 356°C. La alte temperaturi se obţin alte randamente de combinare. Dacă amestecul de H_2, I_2 şi HI se răceşte brusc de la 356°C la temperatura obişnuită, echilibrul îngheaţă. La o temperatură joasă acidul iodhidric este destul de stabil şi nu se mai disociază, iar hidrogenul şi iodul, la temperatură joasă au o viteză de reacţie practic nulă. Aceste circumstanţe permit analiza chimică a amestecului, din care se pot trage concluziile de mai sus.

Dacă se aprinde electric, sau cu o flacără, un amestec stoechiometric de hidrogen şi oxigen (două şi respectiv un volum) are loc o reacţie aproape instantanee la temperatura obişnuită :

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O \qquad (3)$$

Combinarea hidrogenului cu oxigenul are loc în mod complet. O astfel de reacţie se numeşte totală sau izolată. S-a dovedit totuşi că la temperatura obişnuită, în cazul amestecului detonant, rămîne necombinată o cantitate de $0{,}5 \cdot 10^{-22}\%$. La o temperatură mult mai înaltă (2000°C) un amestec de hidrogen şi oxigen aflat într-un vas închis nu se combină total.

Analog, închizînd un volum de apă într-un vas etanş se poate constata că o parte din apă se disociază (0,57%). Gradul de disociere la 3000°C este de 13%. Aceasta înseamnă că la o temperatură înaltă, se stabileşte în cazul apei un echilibru analog celui din cazul acidului iodhidric. La temperatură joasă este de asemenea vorba de un echilibru.

Deci toate reacţiile sînt opuse, dar în anumite condiţii, ele sînt deplasate mult spre unul din sensurile posibile, astfel încît practic, în aceste condiţii ele pot fi considerate ca izolate.

Amestecul de hidrogen şi iod reacţionează spontan, fără o intervenţie exterioară, cu excepţia temperaturii. Amestecul de oxigen şi hidrogen se poate păstra oricît, fiindcă nu reacţionează la temperatura camerei. Este necesară aprinderea sa sau intervenţia unui catalizator pentru a se forma apă. Se spune în acest caz că amestecul de hidrogen şi oxigen se găseşte la temperatura camerei într-o stare de echilibru metastabil, aparent sau fals. Aceasta se explică prin inerţia moleculelor. Temperatura înaltă (scînteie sau flacără) şi catalizatorii înlătură inerţia moleculelor.

Există criterii pentru a stabili dacă este vorba de un echilibru veritabil sau fals. O modificare infinitezimală a unuia din factorii de care depinde un echilibru adevărat produce o modificare infinitezimală a proporţiei substanţelor în echilibru. Se spune că echilibrul se deplasează puţin. Pentru un echilibru metastabil schimbarea unuia dintre factorii de care depinde echilibrul, fie că nu are nici un efect, fie că produce o transformare chimică radicală. Alt criteriu pentru recunoaşterea stării de echilibru constă în realizarea lui din cele două reacţii inverse.

Noţiunea de echilibru chimic. Un sistem care se află în echilibru nu-şi schimbă starea sa dacă nu intervine vreo cauză exterioară. Un echilibru

nu trebuie, însă, să fie înţeles ca o stare de repaus absolut. Echilibrul dintre apa lichidă şi vaporii de apă care se stabileşte la o anumită temperatură într-un vas închis, nu reprezintă o stare de repaus absolut. În fiecare moment miliarde de molecule trec din faza lichidă în cea gazoasă şi invers. Macroscopic nu se întîmplă nimic: numărul moleculelor care părăsesc faza lichidă intrînd în faza gazoasă este egal cu numărul celor ce se condensează. Se spune că este un echilibru dinamic. Trebuie să se precizeze cu privire la care procese echilibrul a fost atins. În exemplul echilibrului apă-vapori se poate ca echilibrul de evaporare să se fi atins fără ca cel de disociere a vaporilor de apă în hidrogen şi oxigen să se fi stabilit. Dacă şi acesta ar fi atins, ar putea să nu se fi stabilit, de exemplu, echilibrul de dizolvare a oxigenului în apa lichidă etc.

Dacă se presupune că două substanţe A şi B reacţionează între ele şi dau naştere la alte două substanţe C şi D, acestea din urmă pe măsură ce se formează, reacţionează între ele dînd naştere la substanţele A şi B. Se stabileşte un echilibru între aceste patru substanţe reprezentat prin reacţia opusă:

$$A + B \underset{V_2}{\overset{V}{\rightleftarrows}} C + D \tag{4}$$

Viteza unei reacţii chimice este proporţională cu concentraţiile substanţelor care reacţionează. Notînd cu [A] concentraţia substanţei A şi respectiv [B], [C], [D] se poate scrie că viteza de reacţie V_1 dintre substanţa A şi B va fi dată de expresia:

$$V_1 = K_1 \; [A] \; [B] \tag{5}$$

unde K_1 este constanta de viteză a reacţiei substanţelor A şi B. În mod analog viteza V_2 dintre substanţele C şi D este dată de expresia:

$$V_2 = K_2 \; [C] \; [D] \tag{6}$$

La echilibru cele două viteze vor fi egale între ele, ceea ce permite să se scrie:

$$K_2[C] \; [D] = K_1 \; [A] \; [B] \tag{7}$$

sau

$$\frac{[C] \; [D]}{[A] \; [B]} = \frac{K_1}{K_2} = K \tag{8}$$

unde K se numeşte constantă de echilibru. Expresia (8) se numeşte legea acţiunii maselor a lui C. M. Guldberg şi P. Waage (1864–67), dedusă din premise cinetice.

Forma generală a legii acţiunii maselor. O reacţie chimică opusă, generală, care se desfăşoară între *a* mol de substanţă A, *b* mol de substanţă

B, c mol de substanță C · · ·, din care se formează l mol substanță L, m mol de substanță M..., poate fi reprezzntată prin ecuația generală :

$$aA + bB + cC \ldots \rightleftarrows lL + mM + nN + \ldots \tag{9}$$

Analog se obține expresia :

$$\frac{\overbrace{[L][L]\ldots[L]}^{\text{de } l \text{ ori}}}{\underbrace{[A][A]\ldots[A]}_{\text{de } a \text{ ori}}} \cdot \frac{\overbrace{[M][M]\ldots[M]}^{\text{de } m \text{ ori}}\ \ldots}{\underbrace{[B][B]\ldots[B]}_{\text{de } b \text{ ori}}\ \ldots} = \frac{[L]^l [M]^m [N]^n \ldots}{[A]^a [B]^b [C]^c \ldots} = K \tag{10}$$

Aceasta este expresia generală a legii echilibrelor chimice cunoscută sub numele de legea acțiunii maselor (C. M. Guldberg și P. Waage — 1864—1867). Ea se poate enunța în felul următor : la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor care rezultă din reacție ridicate fiecare la o putere egală cu numărul molilor respectivi și produsul concentrațiilor substanțelor care intră în reacție, ridicate fiecare la o putere egală cu numărul molilor respectivi este constant. Există convenția că la numărător să se scrie compușii care rezultă din reacție. O valoare mare pentru K reprezintă o puternică deplasare a echilibrului spre dreapta, un randament mare. Legea (10) arată influența concentrațiilor asupra echilibrelor și de aceea se numește mai corect legea echilibrelor chimice. Cînd se exprimă concentrațiile în moli la litru, constanta de echilibru se notează K_c și se mai numește constantă în termeni de concentrație, cînd se folosesc presiunile parțiale ale gazelor în locul concentrațiilor constanta respectivă se notează cu K_p și în sfîrșit cînd se folosesc fracțiile molare ale compușilor respectivi constanta se notează cu K_x. Constanta K depinde de temperatură.

Variația constantei de echilibru în raport cu temperatura este dată de relația, demonstrabilă termodinamic :

$$\mathrm{d} \ln K_c/\mathrm{d}T = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{11}$$

unde ΔU este căldura de reacție la volum constant. Această relație se numește isochora de reacție sau isochora lui van't Hoff. Separînd variabilele și integrînd între două limite de temperatură T_1 și T_2 se obține :

$$\mathrm{d} \ln K_c = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{T^2}, \quad \int_{K_{c_1}}^{K_{c_2}} \mathrm{d} \ln K_c = -\frac{\Delta U}{R} \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) \text{ sau}$$

$$\ln K_{c_2} - \ln K_{c_1} = -\frac{\Delta U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ și } \ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{12}$$

Dacă reacția este exotermă $\Delta U < 0$. În aceste condiții $T_2 > T_1$, membrul al doilea din relația (12) este negativ și $K_{c_2} < K_{c_1}$. Deci constanta de echilibru scade pe măsură ce crește temperatura, pentru reacții exoterme. Pentru reacții endoterme $\Delta U > 0$ și dacă $T_2 > T_1$ se trage concluzia că valoarea lui $K_{c_2} > K_{c_1}$. Deci constanta de echilibru crește, cînd temperatura crește, pentru reacții endoterme. Substanțele endoterme se formează la temperaturi înalte, iar cele exoterme la temperaturi joase. Prin intermediul relației (12) dacă se cunoaște constanta de echilibru la o anumită temperatură, se poate calcula și la altă temperatură în ipoteza aproximativ variabilă că ΔU este constant.

O relație asemănătoare cu (11) este valabilă și atunci cînd se înlocuiește ΔU cu ΔH adică cu efectul termic sau căldura de reacție la presiune constantă (entalpia). O astfel de relație poartă numele de isobara de reacție sau isobara lui v a n't H o f f, care integrată duce la o relație analogă cu (12) între K_p, ΔH și temperatură.

Relațiile între diferite constante de echilibru. La gaze, starea de echilibru se pune în evidență prin intermediul presiunii parțiale care reprezintă presiunea pe care ar avea-o unul din componenți dacă ar ocupa singur volumul amestecului. Pentru aceasta se consideră o reacție generală între gaze:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{13}$$

și se notează cu p_A, p_B, p_C și p_D presiunile parțiale respective. Folosind ecuația de stare a gazelor care trebuie să fie valabilă pentru presiunea parțială a fiecărui compus în parte, se obține:

$$V_{pA} = n_A RT \text{ deci } [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}; [B] = \frac{n_B}{V} = \frac{p_B}{RT}; [C] = \frac{n_C}{V} = \frac{p_C}{RT};$$

$$\text{și } [D] = \frac{n_D}{V} = \frac{p_D}{RT} \tag{14}$$

Se poate scrie în acest caz legea acțiunii maselor aplicată echilibrului de mai sus:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{[p_C/RT]^c [p_D/RT]^d}{[p_A/RT]^a [p_B/RT]^b} = \frac{p_C^c\, p_D^d}{p_A^a\, p_B^b} (RT)^{-\Delta n} \tag{15}$$

unde s-a notat $\Delta n = [-(a + b) + (c + d)]$ variația numărului de moli. Rezultă deci:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad \text{sau } K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \tag{16}$$

Dacă se lucrează cu numărul de moli se obține o constantă K_n. Se notează cu n_A, n_B, n_C, n_D numărul de moli din componentele respective. Se obțin relațiile:

$$[A] = \frac{n_A}{V}; [B] = \frac{n_B}{V}; [C] = \frac{n_C}{V} \text{ și } [D] = \frac{n_D}{V} \tag{17}$$

În această notație legea maselor devine, pentru reacția de mai sus :

$$K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} = \frac{n_C^c\ n_D^d}{n_A^a\ n_B^b}\ V^{-(c+d-a-b)} = K_n\ V^{-\Delta n} \tag{18}$$

Dacă se ține seama de noțiunea de fracție molară definită în modul următor :

$$x_A = \frac{p_A}{p_A + p_B + p_C + p_D} = \frac{p_A}{p} \text{ şi } \frac{p_B}{p} = x_B\ ;\ \frac{p_C}{p} = x_C\ ;\ \frac{p_D}{p} = x_D \tag{19}$$

se poate scrie constanta respectivă astfel :

$$K_p = \frac{(p_C/p)^c\ (p_D/p)^d}{(p_A/p)^a\ (p_B/p)^b} = \frac{x_C^c\ x_D^d}{x_A^a\ x_B^b}\ (p)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n} \tag{20}$$

Relația (18) se poate scrie :

$$K_n = K_c V^{\Delta n} \text{ sau } K_n = K_c \left(\frac{nRT}{p}\right)^{\Delta n} \tag{21}$$

Deci în cazul unei reacții fără variația numărului de moli ($\Delta n = 0$), constantele de echilibru sînt egale $K_c = K_p = K_n = K_x$. Cînd reacția care se produce prezintă o variație a numărului de moli ($\Delta n \neq 0$), atunci K_c și K_p sînt independente de presiune la o temperatură dată, pe cînd K_n și K_x depind de presiune.

Principiul echilibrului mobil. Factorii de care depinde un echilibru chimic sînt temperatura, presiunea și concentrațiile.

Prin intermediul relației lui J. van't Hoff (11) și al constantelor de echilibru de mai sus este posibil să se prevadă calitativ și cantitativ influența presiunii și temperaturii asupra poziției echilibrului reacțiilor chimice. Aceleași concluzii se pot trage într-o formă calitativă din principiul lui H. Le Chatelier (1858), descoperit și de F. Braun (1886). Acesta se poate enunța astfel : dacă se modifică unul din factorii de care depinde starea unui sistem în echilibru ca : temperatura, presiunea, concentrația, sistemul tinde să se adapteze el însuși prin deplasarea echilibrului, astfel încît să se micșoreze pe cît posibil modificarea. Acesta este principiul diminuării constrîngerii.

Aplicat la temperatură, acest principiu arată că atunci cînd temperatura unui sistem crește, reacția se deplasează în sensul în care are loc absorbția de căldură și dacă temperatura scade, reacția se deplasează în sensul în care are loc eliberarea de căldură. Reacțiile endoterme, adică acelea care se produc cu absorbție de căldură, au loc la temperatură înaltă. Dimpotrivă, reacțiile exoterme, adică acelea care se produc cu eliberare de căldură, au loc la temperaturi joase.

Dacă presiunea la echilibru a unui amestec de gaze care acționează între ele crește sau volumul ocupat de molecule scade, echilibrul răspunde

deplasîndu-se în sensul în care descrește numărul de molecule, întrucît un număr de molecule mai mic exercită o presiune mai mică. Dimpotrivă, la o scădere a presiunii, sistemul răspunde deplasîndu-se în direcția în care crește numărul de molecule, fiindcă această creștere, mărește presiunea ceea ce corespunde împotrivirii la acțiunea exterioară. Pentru aceste motive formarea amoniacului are loc cu un randament care crește cu creșterea presiunii.

Dacă se mărește concentrația uneia dintre componente, sistemul se deplasează în sensul în care concentrația acesteia scade. Astfel, în reacția :

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl \qquad (22)$$

a cărei constantă de echilibru este :

$$K = \frac{[AgCl]}{[Cl^-]\,[Ag^+]} \qquad (23)$$

adaosul unei cantități mai mari de ioni deplasează echilibrul spre dreapta adică spre formarea clorurii de argint. Numai prin această deplasare sistemul răspunde consumînd din cantitatea mărită de clor. Raportul de mai sus, adică valoarea lui K, trebuie să rămînă constantă cînd crește concentrația ionilor de clor Cl^- (temperatură constantă), ceea ce nu se poate realiza decît crescînd și numărătorul pînă la stabilirea aceleiași valori a raportului.

Solubilitatea variază în funcție de temperatură. Încălzirea scade solubilitatea substanțelor solubile exoterm (Na_2CO_3 etc.) și favorizează dimpotrivă, solubilitatea substanțelor solubile endoterm (NH_4Cl etc.).

La creșterea presiunii la temperatură constantă într-un sistem monovariant bifazic (gaz-lichid sau gaz-solid), vaporii se transformă în lichid sau se solidifică, deoarece prin micșorarea de volum ce însoțește condensarea, sistemul tinde să se opună la mărirea presiunii.

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

Pentru studierea unui echilibru chimic este necesară determinarea concentrațiilor sau presiunilor parțiale ale componentelor sistemului. Prin analiză are loc într-o oarecare măsură perturbarea sistemului. Se folosesc metode fizico-chimice ca măsurarea absorbției luminii (pentru compușii colorați), a presiunii parțiale a unei componente, a presiunii totale a amestecului, a conductibilității electrice, sau, rotirea planului de polarizare al luminii.

Reacții fără variația numărului de moli. Reacția hidrogenului cu iodul, a fost studiată de M. B o d e n s t e i n (1897), A. H. T a y l o r, R. H. C r i s t (1941) :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad (24)$$

Se încălzeşte un amestec de a mol hidrogen şi b mol **iod** la o anumită temperatură pînă cînd echilibrul este atins. Ca urmare a reacţiei au dispărut cîte x mol din fiecare element şi s-au format $2x$ mol de HI. Concentraţiile la echilibru vor fi :

$[H_2] = \frac{a-x}{V}$, $[I_2] = \frac{b-x}{V}$ şi $[HI] = \frac{2x}{V}$. Aplicînd legea maselor şi

ţinînd seama de concentraţii se obţine :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{25}$$

Relaţia (25) arată că echilibrul nu este influenţat de volum.

Presiunea parţială a unui gaz în amestec este egală cu produsul dintre presiunea totală $P(P = p_{HI} + p_{I_2} + p_{H_2})$ şi fracţia molară a gazului :

$p_{H_2} = \frac{a-x}{a+b}P, p_{I_2} = \frac{b-x}{a+b}P$ şi $p_{HI} = \frac{2x}{a+b}P$. Cu aceste valori se poate scrie expresia constantei de echilibru K_p :

$$K_p = \frac{p^2_{HI}}{p_{H_2}p_{I_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{(a+b)}\right)^2 P^2}{\left(\frac{a-x}{a+b}\right)P\left(\frac{b-x}{a+b}\right)P} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{26}$$

Constanta de echilibru K_p şi în acest caz este independentă de presiune.

Între concentraţie şi numărul de moli se pot scrie relaţiile :

$C_i = \frac{n_i}{V}$, $n_{H_2} = [H_2]V, n_{I_2} = [I_2]V$ şi $n_{HI} = [HI]V$. Înlocuind în relaţia (25) se obţine :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n^2_{HI}}{n_{H_2}n_{I_2}} = K_n \tag{27}$$

Ţinînd seama de relaţiile de mai sus, se observă că $K_c = K_p = K_n$. Studiul experimental al echilibrului (24) se face prin metoda îngheţării echilibrului (v. p. **709**). Pentru temperatura de 457,6°C se obţin rezultatele din tabelul 158. Se observă din ultima coloană că valoarea constantei K este o adevărată constantă.

Ecuația (26) se poate dezvolta în funcție de x cînd se obține o ecuație de gradul al doilea:

$$(K - 4)\,x^2 - (a + b)\,Kx + abK = 0 \tag{28}$$

Tabelul 158. **Determinarea constantei de echilibru a acidului iodhidric**

H_2 a mol/l	I_2 b mol/l	HI x mol/l (exp.)	K
$5{,}617 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5936 \cdot 10^{-3}$	$1{,}270 \cdot 10^{-2}$	48,38
$3{,}841 \cdot 10^{-3}$	$1{,}524 \cdot 10^{-3}$	$1{,}684 \cdot 10^{-2}$	48,61
$4{,}580 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9733 \cdot 10^{-3}$	$1{,}483 \cdot 10^{-2}$	49,54
$1{,}696 \cdot 10^{-3}$	$1{,}696 \cdot 10^{-3}$	$1{,}181 \cdot 10^{-2}$	48,48
$1{,}433 \cdot 10^{-3}$	$1{,}433 \cdot 10^{-3}$	$1{,}000 \cdot 10^{-2}$	48,71
$4{,}213 \cdot 10^{-3}$	$4{,}213 \cdot 10^{-3}$	$2{,}943 \cdot 10^{-2}$	48,41

din care se scoate valoarea lui x:

$$2x = \frac{(a + b) \mp \sqrt{(a + b)^2 - 4\,ab(K-4)/K}}{\dfrac{(K - 4)}{K}} \tag{29}$$

Semnificație fizică are numai soluția cu minus, adică cea pentru care $x < (a,\ b)$. M. Bodenstein lucrînd la 448°C a găsit că valoarea constantei $K = 50$. Admițînd că reacția (24) reprezintă un echilibru și $K = 50$ pentru 448°C, a luat cantități variabile de iod pentru aceeași cantitate de hidrogen. Chiar dacă a variat cantitatea de iod de 20 de ori, valorile $2x$ calculate cu relația (29) și cele determinate sînt exact aceleași, ca dovadă că legea acțiunii maselor se aplică acestui sistem. Cantitățile a, b și $2x$ sînt date în cm³ la 0°C și 760 mm Hg.

La mărirea cantității de iod, sistemul răspunde prin consumarea din ce în ce mai mare a reactanților și formarea acidului iodhidric, adică creșterea numărătorului relației (25). Pentru ca echilibrul să se păstreze și constanta K să fie o adevărată constantă este necesar ca atunci cînd crește numitorul să crească și numărătorul (tabelul 159).

Tabelul 159. **Disocierea acidului iodhidric la 448°C**

I_2 a cm³	H_2 b cm³	$2x$ cm³	
		Exp.	Calc.
5,22	20,57	10,22	10,19
25,42	20,53	34,72	34,96
52,80	20,41	38,68	39,01
67,24	20,28	39,54	39,25
100,98	19,99	39,62	39,22

$$K_p = \frac{4x^2}{(a-x)\ (b-x)} = 50$$

Se observă că la temperatura de 448°C constanta are valoarea $K = 50$, pentru temperatura de 457,6°C constanta $K = 48{,}7$ și pentru tem-

peratura de 356°C, constanta $K = 66{,}97$. Se trage concluzia că pe măsură ce creşte temperatura constanta de echilibru scade, adică se formează mai puţin HI. Se ştie că un echilibru exoterm se deplasează spre stînga cînd creşte temperatura. Avînd două valori ale constantei pentru două temperaturi, se poate calcula valoarea căldurii de reacţie cu relaţia (12) ($\Delta H = -3$ kcal/mol). Principiul lui Le Chatelier arată că pe măsură ce creşte temperatura, echilibrul se deplasează spre stînga, randamentul în HI scade. Din acest punct de vedere este indicat să se lucreze la o temperatură mai joasă. Algerea unei temperaturi prea joase nu este posibilă din cauza vitezei mici de reacţie.

Reacţii cu variaţia numărului de moli. Cînd numărul de moli al reactanţilor şi al produşilor sînt diferiţi, poziţia echilibrului este afectată de presiunea totală. Conform principiului lui H. Le Chatelier creşterea presiunii tinde să forţeze echilibrul în direcţia în care are loc descreşterea numărului de moli.

Reacţii de disociere. Disocierea termică a fost observată de Grove (1847). Primul studiu sistematic asupra disocierii termice a fost făcut de H. Sainte-Claire Deville (1856). S. Cannizzaro (1857—1858) şi H. Kopp au explicat densităţile de vapori anormale cu ajutorul disocierii termice. A. Würtz, H. Le Chatelier, M. Bodenstein, W. Nernst şi alţii au transformat disociaţia termică într-un capitol al echilibrului chimic.

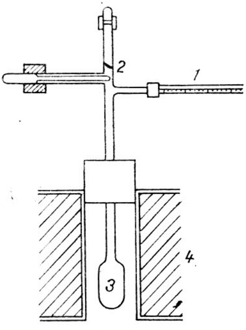


Fig. 301

Echilibrele de disociere se pot cerceta cu ajutorul aparatului V. Meyer, cu care se determină masele moleculare. Se citeşte presiunea totală P, în locul volumului gazului degajat. Pentru substanţe care nu se vaporizează decît la temperatură înaltă, aparatul lui V. Meyer a fost adaptat de W. Nernst (fig. 301). Aparatul se bazează pe deplasarea unei bule de mercur în tubul *1* în care se citeşte volumul gazului. Substanţe din fiola *2* care se sparge se evaporă în vasul *3*, plasat în cuptorul *4*. F. Stark şi M. Bodenstein (1910) au înlocuit, în cazul disocieri iodului, tubul *1* cu un manometru de cuarţ de mare sensibilitate, la care a citit presiunea. Din variaţia presiunii se poate calcula masa moleculară.

Vaporii de iod se disociează la temperatură înaltă. Ecuaţia opusă care reprezintă această discociere se scrie

$$I_2 \rightleftarrows 2I \quad \Delta H = 37{,}0 \text{ kcal/mol} \qquad (30)$$

Variaţia numărului de moli este $\Delta n = 1$. La temperaturi joase, cînd echilibrul este deplasat spre stînga, masa moleculară a moleculei de iod este $M = 254$. La temperaturi de peste 3000°C cînd echilibrul este total deplasat spre dreapta, masa moleculară este $M/2 = 127$, adică tocmai masa atomică a iodului. Pentru temperaturi intermediare se determină mase moleculare aparente care au valori intermediare. Acestea nu sînt altceva decît media maselor moleculare ale tuturor atomilor şi moleculelor din amestec.

O măsură a procesului de disociere termică este gradul de disociere. Gradul de disociere, α, este raportul dintre numărul de molecule disociate N_d cînd s-a atins starea de echilibru şi numărul total, iniţial de molecule N_t, sau este raportul numărului de moli respectivi :

$$\alpha = \frac{N_d}{N_t} \tag{31}$$

Valoarea gradului de disociere α variază cu temperatura. Valorile pe care le poate lua α sînt cuprinse între 0 şi 1. Înmulţind gradul de disociere cu 100 se obţine procentul de molecule disociate sau moli de substanţă disociată la 100 mol substanţă iniţială.

Metode experimentale pentru determinarea gradului de disociere termică. Metoda trecerii prin tuburi. Această metodă a fost imaginată de H. Sainte Claire Deville (1864—1866) şi perfecţionată de W. Nernst (1904—1906). Substanţa sau amestecul de gaze se lasă să treacă printr-un tub *1* plasat într-un cuptor electric *2* încălzit la o temperatură constantă (fig. 302). Substanţa trece încet şi tubul este lung pentru ca echilibrul

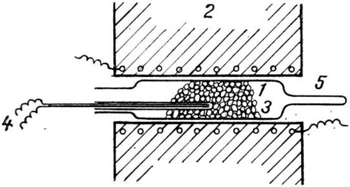


Fig. 302

să se stabilească. Un catalizator *3* grăbeşte stabilirea echilibrului. Temperatura se citeşte la un termocuplu *4*. Gazul iese printr-o capilară *5* în care se răceşte brusc. Are loc „îngheţarea echilibrului". Amestecul de gaze se analizează şi datele se prelucrează. Cu această metodă O. Hahn (1903) a studiat echilibrul următor :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO \tag{32}$$

În acest echilibru s-a folosit drept catalizator azbestul platinat.

Metoda catalizatorului încălzit. Într-un vas închis se introduce substanța sau amestecul de substanțe de studiat. Printr-un orificiu care se poate închide ermetic se introduce un fir de platină încălzit la o anumită temperatură. Aceasta catalizează la suprafața sa reacția respectivă. Totodată, în vecinătatea firului se stabilește echilibrul, în conformitate cu temperatura la care s-a încălzit firul. Produșii de reacție difuzează în masa gazului unde temperatura este mai joasă și nu mai pot reacționa. După un timp oarecare echilibrul s-a stabilit în întreaga masă de gaz, corespunzător temperaturii firului de platină. Amestecul se analizează și se trag concluziile.

Metoda peretelui semipermeabil. Presiunea parțială a hidrogenului se măsoară cu ajutorul unei celule semipermeabile prin care alte gaze nu difuzează. Paladiul, iridiul sau platina, sînt indicate pentru a confecționa celule semipermeabile. Un vas mic din aceste elemente, atașat la un manometru sensibil se introduce în vasul de reacție. La manometru se citește presiunea parțială a hidrogenului în sistem.

Metoda exploziei. Prin explozie se poate obține, în mod brusc, o temperatură înaltă la care se stabilește un echilibru. La răcire, gazele se recombină uneori. În reacția

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \tag{33}$$

realizată în eudiometru recombinarea are loc total fiindcă se obține numai apă. Măsurînd presiunea maximă în timpul exploziei și cunoscînd căldura dezvoltată în reacție se poate calcula gradul de disociere.

Metoda densităților. Se notează cu ρ densitatea unui compus pur (de exemplu I_2) și cu ρ_1 densitatea compușilor care rezultă (atomi de iod). Se poate stabili ușor relația :

$$\frac{\rho_1}{\rho} = \frac{1}{1+\alpha} \tag{34}$$

care permite calculul gradului de disociere.

Metoda înghețării echilibrului. Substanțele se închid în tuburi de sticlă la flacără și se încălzesc la temperatura dorită. Se așteaptă cîtva timp pentru stabilirea echilibrului. Tuburile se răcesc brusc pentru a fixa echilibrul și conținutul lor se analizează. La temperatura obișnuită trebuie ca viteza de reacție a componenților tubului să fie foarte mică sau neglijabilă.

Gradul de disociere al iodului. M. Bodenstein și F. Stark (1910) au determinat cu un aparat tip V. Meyer (adaptat pentru temperaturi înalte) la 842°C și o atmosferă o masă moleculară a iodului $m = 231$. Admițînd că gradul de disociere al reacției (30) este α și că s-a luat pentru studiu un mol I_2, urmează că la echilibru, numărul de moli n

este suma a 2α mol iod la care se adaugă moleculele de iod nedisociate $1 - \alpha$, deci:

$$n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha.$$

Un mol de substanță inițială (I_2) cîntărește M grame (254), adică masa ei moleculară. După disociere această masă moleculară se subîmparte între $(1 + \alpha)$ moli de substanță cu masa moleculară aparentă m. Se poate scrie relația:

$$M = (1 + \alpha)\, m \quad \text{de unde} \quad \alpha = \frac{M - m}{m} \tag{35}$$

Cu datele de mai sus, pentru temperatura de 842°C se obține $\alpha = \frac{254 - 231}{231} = 0{,}10$. Deci la 842°C și o atmosferă, numai 10% din moleculele de iod sînt disociate. La temperatura de 1027°C și o atmosferă $m = 212$, de unde urmează că $\alpha = 0{,}19$. Gradul de disociere crește cu temperatura.

Cu ajutorul gradului de disociere și al legii acțiunii maselor se pot determina constantele de disociere. Între α și concentrații există relațiile:

$$[I_2] = \frac{1 - \alpha}{V} \quad \text{și} \quad [I] = \frac{2\alpha}{V} \quad \text{de unde} \quad \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = K_c \tag{36}$$

Pentru a calcula constanta K_p este necesar să se cunoască presiunea parțială a moleculelor de iod p_{I_2} și presiunea parțială a atomilor de iod p_I la echilibru. Întrucît poate fi determinată numai presiunea totală:

$$P = p_{I_2} + p_I,$$

în aparatul V. Meyer adaptat, se vor scrie presiunile parțiale, ținînd seama că presiunea totală P la echilibru este produsă de $1 + \alpha$ mol:

$$p_{I_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P \text{ și } p_I = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P$$

și cu legea maselor se obține:

$$K_p = \frac{(p_I)^2}{p_{I_2}} = \frac{4\,\alpha^2 P^2}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)P} = \frac{4\,\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \tag{37}$$

Se știe că constanta $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = K_c\,RT$, deoarece în reacția de disociere a iodului $\Delta n = 1$. Aceasta se demonstrează ușor ținînd seama că $C = \frac{n}{V}$ unde n este numărul total de moli conținuți în volumul V.

Conform legii gazelor ideale $P = \frac{n}{V} RT$ şi deci $V = \frac{nRT}{P}$. Avînd în vedere că $n = 1 + \alpha$ şi înlocuind expresia lui V în legea acţiunii maselor (36)se obţine :

$$K_c = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha) RT} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)} \cdot \frac{1}{RT} \tag{38}$$

sau $K_p = K_c RT$. Starea echilibrului depinde de presiune. Întrucît K_p este o constantă la o anumită temperatură, variaţiile presiunii P şi gradului de disociere α trebuie să se contrabalanseze, astfel încît raportul de mai sus să rămînă o constantă. Acest lucru este posibil dacă atunci cînd creşte presiunea P, gradul de disociere α scade şi invers (tabelul 160). Creşterea presiunii este suportată de sistem mai uşor, prin deplasarea sa în sensul în care scade numărul de molecule, adică spre moleculele de iod nedisociate, sens în care scade şi α (principiul H. Le Chatelier).

Tabelul 160. **Gradul de disociere şi constanta de echilibru a iodului la 1000 °C**

I_2 mmol	P_{tot}, cm Hg	$K_p \cdot 10^{-3}$	α,%
1,131	44,75	1,49	24,6
1,524	59,03	1,47	22,1
1,958	74,75	1,68	21,0
2,386	88,95	1,56	17,3

$$K_{p\ med} = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$$

Modul în care echilibrul depinde de presiune se mai poate arăta şi altfel. Dacă ar exista în volumul V numai x mol I_2 la temperatura T, ei vor avea o presiune $p = x\frac{RT}{V}$. Dar mai există şi atomi de iod. Presiunea parţială a lor este dublă faţă de presiunea pe care ar exercita-o moleculele dacă acestea nu ar fi disociate. În conformitate cu legea lui J. Dalton, presiunea totală este $P = p_{I_2} + p_I$. Aceasta se mai poate exprima ca suma dintre presiunea p_{I_2} a vaporilor de iod (moleculele rămase nedisociate) şi jumătate din presiunea p_I a atomilor de iod, deoarece pentru fiecare moleculă dispărută de I_2 apar doi atomi de iod separaţi :

$$P = \frac{xRT}{V} + \frac{P_I}{2}$$

Dacă din ecuaţiile de mai sus se scoate

$$p_I = P - p_{I_2},$$

se obţine :

$$P = \frac{xRT}{V} + \frac{P - P_{I_2}}{2}$$

Din această expresie se obţine valoarea presiunii parţiale P_{I_2}, care se introduce mai sus şi se calculează valoarea presiunii parţiale p_I. Cu aceste date se poate calcula constanta de echilibru :

$$K_p = \frac{4\,(VP - xRT)^2}{V\,(2xRT - PV)} \tag{39}$$

şi apoi :

$$K_c = \frac{4\,(PV - xRT)^2}{V\,(2xRT - PV)\,RT} \tag{40}$$

Determinînd constanta K_c din relaţia (40) şi cunoscînd presiunea totală, se poate calcula gradul de discociere α cu relaţia (38).

Procesul de disociere termică a moleculelor de iod în atomi liberi este endoterm. Întrucît căldura de reacţie la presiune constantă (entalpia) ΔH este pozitivă cînd sistemul primeşte căldură, înseamnă că echilibrul se deplasează spre dreapta deoarece este necesară o energie spre a se putea rupe legăturile care ţin atomii legaţi în molecule. Prin ridicarea temperaturii sistemul se deplasează spre dreapta, deoarece în acest sens se consumă energie (principiul lui H. Le Chatelier.).

Aceleaşi concluzii se pot trage observînd cum variază gradul de disociere α sau constanta K_p cu temperatura, întrucît ambele mărimi caracterizează starea echilibrului. Experienţa necesară calculului gradului de disociere α şi a constantei de echilibru K_p la diferite temperaturi se execută într-un vas de tip V. Meyer în care se închide o anumită cantitate de iod. Încălzind vasul la diferite temperaturi, se poate determina valoarea presiunii totale P. M. Bodenstein a folosit un balon cu volumul de 250 cm³ şi o cantitate de iod de 0,497 g. S-au obţinut datele din tabelul 161.

Tabelul 161. **Variaţia gradului de disociere şi a constantei de echilibru K_p a iodului cu temperatura**

t,°C	P, atm	α, %	K_p
800	0,732	0,062	0,0114
900	0,844	0,117	0,0474
1000	0,983	0,202	0,165
1100	1,15	0,312	0,492
1200	1,34	0,435	1,23

Disocierea tetraoxidului de diazot. O altă reacţie cu variaţie a numărului de moli este disocierea tetraoxidului de diazot N_2O_4 în dioxid de azot NO_2 :

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \quad \Delta H = 14,67 \text{ kcal/mol} \tag{41}$$

Echilibrul se stabileşte rapid la temperatura camerei. Constanta de echilibru în funcţie de concentraţii se scrie:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \tag{42}$$

Iniţial existau n_0 mol N_2O_4 şi gradul de disociere după stabilirea echilibrului la o anumită temperatură este α. După disociere au mai rămas nedisociaţi $n_0 - n_0\alpha = n_0(1-\alpha)$ mol N_2O_4. Numărul de moli NO_2 formaţi este $2\alpha n_0$ deoarece pentru fiecare mol N_2O_4 se formează 2 mol NO_2 conform echilibrului (41). Numărul total de moli n din volumul V după disociere este deci: $n = (1-\alpha)n_0 + 2\alpha n_0 = (1+\alpha)n_0$. Ţinînd seama de relaţia $C_i = \frac{n_i}{V}$ se poate scrie:

$$[NO_2] = \frac{2\alpha n_0}{V} \text{ şi } [N_2O_4] = \frac{(1-\alpha)n_0}{V}$$

Din relaţia (42) rezultă:

$$K_c = \frac{2^2\alpha^2 n_0^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{V_0(1-\alpha)} \tag{43}$$

unde $V_0 = \frac{V}{n_0}$ este volumul care conţine un mol de substanţă (92 g N_2O_4).

Gradul de disociere se poate determina în acest caz cu ajutorul densităţilor şi apoi se calculează uşor constanta.

Avînd în vedere relaţia $PV = nRT$ şi $c = \frac{n}{V}$ se obţine: $P = cRT$.

Se pot scrie presiunile parţiale:

$$p_{NO_2} = [NO_2]RT \text{ şi } p_{N_2O_4} = [N_2O_4]RT$$

Aplicînd legea maselor, se scrie:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{[NO_2]^2(RT)^2}{[N_2O_4]RT} = K_c RT \tag{44}$$

Presiunea totală P este legată de volumul total prin relaţia:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1+\alpha)n_0RT}{P}$$

Înlocuind în relația (43) se obține:

$$\frac{4\,\alpha^2 P}{1-\alpha^2} = K_c\, RT = K_p \tag{45}$$

Poziția echilibrului este influențată de presiunea totală. Din principiul lui Le Chatelier urmează că atunci cînd crește presiunea totală scade gradul de disociere α conform relației (45) pentru ca valoarea constantei de echilibru K_p să rămînă constantă (F. H. Verhoék și F. Daniels — 1931) (tabelul 162). Valoarea constantei K_p pentru o temperatură dată nu este

Tabelul 162. **Variația constantei de echilibru K_p a iodului cu presiunea la diferite temperaturi**

a. 10³ mol/l	25 °C		35 °C		45 °C	
	P, atm	K_p	P, atm	K_p	P, atm	K_p
6,28	0,2118	0,1419	0,2382	0,3174	0,2662	0,6671
12,59	0,3942	0,1340	0,4396	0,2978	0,4896	0,6185
19,84	0,5996	0,1412	0,6623	0,3032	0,7349	0,6280
29,68	0,8623	0,1261	0,9470	0,2792	1,0474	0,5934

chiar constantă. Se explică faptul, prin abaterea gazelor respective de la legile gazelor ideale. Cunoașterea constantelor de disociere la două temperaturi permite să se aplice relația (7) pentru calculul căldurii de disociere ΔU. Se calculează $\Delta U = -13\,110$ cal.

Disocierea termică a apei. Alt echilibru cu variație a numărului de moli este echilibrul de disociere a apei:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \qquad \Delta H = -2\cdot 58\,\text{kcal/mol} \tag{46}$$

Acest echilibru a fost studiat de H. Sainte Claire Deville (1858). Se lucrează cu 2 mol de apă și gradul de disociere este α. Rămîn nedisociați 2 $(1-\alpha)$ mol de apă și se formează 2 α mol hidrogen și α mol de oxigen. Numărul total de moli n la echilibru va fi:

$$n = 2\,(1-\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

Cu aceasta se poate scrie:

$$p_{H_2} = \frac{2\alpha P}{2+\alpha},\; p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P \;\text{ și }\; p_{H_2O} = \frac{2\,(1-\alpha)}{2+\alpha} P$$

Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrului (46) se obține:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)}\, P \tag{47}$$

Avînd în vedere corelația $K_p = K_c RT$ se poate calcula constanta K_c (tabelul 163). Sub 1 500°C apa, practic, nu este disociată. La o temperatură joasă, combinarea hidrogenului cu oxigenul este practic completă, deci aparent ireversibilă. La o temperatură mai înaltă, combinarea hidrogenului cu oxigenul este incompletă. Este vorba de o reacție opusă.

Tabelul 163. **Variația gradului de disociere al apei cu temperatura**

T, °K	ΔH, cal/mol	lg K_p	α
0	56 930	—	—
273	57 550	—	—
500	58 035	—	—
1 000	59 225	−20,08	0,00003
1 200	59 063	−15,80	0,00081
1 500	60 137	−11,38	0,025
1 750	60 137	− 8,83	0,14
2 000	60 162	− 7,02	0,57
2 300	59 477	− 5,30	2,3
2 500	58 702	− 4,42	4,1
2 700	58 702	− 3,72	6,7
3 000	58 702	− 2,90	13,0

Căldura de disociere variază ușor cu temperatura. Chiar dacă arderea hidrogenului în oxigen ar fi condusă fără schimb de căldură cu exteriorul (adiabatic), temperatura nu crește peste un anumit maxim, fiindcă la un moment dat începe disocierea moleculelor de apă și acest proces consumă o parte din căldura dezvoltată la ardere. Din constanta de echilibru se poate calcula temperatura maximă posibilă a flăcării. Aceasta este pentru reacția de ardere a hidrogenului în oxigen de 3150°C și în aer de 2130°C. În realitate, în primul caz nu se atinge nici 3000°C, fiindcă începe disocierea moleculelor de hidrogen H_2 și de oxigen O_2 în atomi și se consumă și pentru aceasta căldură.

În toate reacțiile de ardere s-a pus în evidență existența radicalului OH. Se admite că la arderea hidrogenului în oxigen au loc procesele:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2OH \quad (48) \qquad 2H_2O + O_2 \rightleftharpoons 4OH \quad (50)$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \quad (49) \qquad H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH \quad (51)$$

Admițînd în locul echilibrului (46) un alt echilibru:

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH \quad (52)$$

K. F. Bonhöffer (1928) a calculat alte valori ale constantelor de echilibru decît cele furnizate pe baza datelor lui H. Sainte Claire Deville, care sînt puțin nereale.

Sinteza amoniacului. Reacţia de sinteză a amoniacului este una dintre cele mai importante reacţii industriale între gaze, cu variaţia numărului de moli. Reacţia exotermă şi opusă :

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\,NH_3\;\Delta H = -\,21{,}35\ \text{kcal/mol} \tag{53}$$

a fost studiată de F. Haber (1905—1915), A. T. Larson şi R. L. Dodge (1923—1924) etc. Ţinînd seamă de legea lui J. Dalton:

$$P = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3} \tag{54}$$

şi notînd raportul dintre presiunea parţială a amoniacului şi presiunea totală P cu x (fracţia molară a amoniacului) : $x = \dfrac{p_{NH_3}}{P}$ şi divizînd cu P relaţia (54) se obţine :

$$1 = \frac{p_{NH_3}}{P} + \frac{p_{H_2}}{P} + \frac{p_{N_2}}{P} \quad \text{sau} \quad \frac{p_{H_2}}{P} + \frac{p_{N_2}}{P} = 1 - x$$

Ţinînd seama de ecuaţia de echilibru care arată că presiunea hidrogenului trebuie să fie de trei ori mai mare decît presiunea azotului se poate scrie :

$$\frac{p_{H_2}}{P} = \frac{3}{4(1-x)}; \quad \frac{p_{N_2}}{P} = \frac{1}{4\,(1-x)}$$

Înlocuind în expresia constantei de echilibru presiunile parţiale, din relaţiile de mai sus, prin fracţiile molare respective, se obţine :

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2} p_{N_2}} = \frac{256\,x^2}{27\,(1-x)^4 P^2} = \frac{4^4}{3^3} \cdot \frac{x^2}{P^2} \tag{55}$$

Se analizează amestecul de gaze în anumite condiţii de temperatură, ceea ce permite calculul fracţiei molare a amoniacului şi cu aceasta constanta de echilibru K_p pentru diferite temperaturi. Cu aceste constante se poate calcula x pentru diferite presiuni (tabelul 164). O dată cu creş-

Tabelul 164. **Randamentul la formarea amoniacului din elemente**

T, °K	P = 10 atm		P = 50 atm		P = 100 atm		P = 300 atm		P = 600 atm		P = 1000 atm	
	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %
623	7,08	10,38	7,73	25,11	—	—	—	—	—	—	—	—
673	1,66	3,85	1,69	15,11	1,88	24,91	—	—	—	—	—	—
723	0,434	2,04	0,476	9,17	0,526	16,36	0,782	35,5	1,67	53,6	5,43	69,4
774	0,145	1,20	0,150	5,58	0,162	10,40	0,248	26,2	0,424	42,1	—	—
883	—	0,49	—	—		4,52		13,8		24		
993	—	0,19	—	—		1,85		6,2		—		

terea temperaturii randamentul în amoniac scade. Conform principiului lui H. Le Chatelier, prin ridicarea temperaturii echilibrul se deplasează spre membrul în care se consumă căldură (stîng). O concluzie este că trebuie să se lucreze la temperaturi cît mai joase. La temperaturi joase inerţia moleculelor, în special a moleculei de azot, este mare. Pentru a învinge inerţia moleculelor se folosesc catalizatori. Chiar în aceste condiţii viteza de reacţie este mică şi temperatura nu se poate scădea sub 500°C. Valorile constantei de echilibru K_p scad cu creşterea temperaturii şi cresc încet cu creşterea presiunii. Randamentul η creşte cînd aceste constante cresc, deci cu creşterea presiunii (fig. 303). Pentru acest motiv nu există o limită în privinţa presiunii.

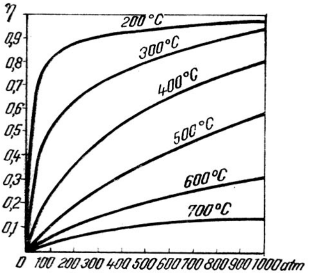


Fig. 303

O temperatură de circa 500°C la care viteza de reacţie este apreciabilă şi o presiune de 300—400 atm reprezintă condiţiile optime. La presiuni mari randamentul în amoniac creşte atît de încet cu presiunea încît instalaţiile speciale necesare în acest domeniu nu sînt justificate economic.

Disocierea pentaclorurii de fosfor. Acest echilibru este definit de reacţia următoare :

$$PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \tag{56}$$

Pentru a afla relaţiile dintre diferitele constante de echilibru este util să se întocmească tabelul 165, în care x_i este fracţia molară, P presiunea

Tabelul 165. **Date necesare relaţiilor dintre constantele de echilibru**

Variabilele	PCl_5	PCl_3	Cl_2	Total
n_i iniţial	1	0	0	1
n_i la echilibru	$1-\alpha$	α	α	$1+\alpha$
x_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	1
P_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	P
c_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{1+\alpha}{V}$

totală şi α gradul de disociere. Ţinînd seamă de legea acţiunii maselor se pot scrie imediat constantele respective :

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \; ; \; K_p = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \; ; \; K_x = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad (57)$$

Starea echilibrului se poate cerceta, ştiind densitatea $\rho = 3{,}18$ a PCl_5 şi determinînd densitatea amestecului la echilibru. Cu aceste valori se calculează gradul de disociere α şi apoi constantele respective. Principiul lui **H.** L e C h a t e l i e r arată că mărind concentraţia de clor sistemul se deplasează spre formarea unei mai mari cantităţi de pentaclorură de fosfor PCl_5 decît corespunde la echilibru, în absenţa clorului introdus din afară în sistem. Dacă creşte concentraţia de clor de la numărător, în legea acţiunii maselor, trebuie să crească şi numitorul, adică concentraţia PCl_5 pentru ca valoarea constantei K să rămînă constantă.

Echilibre combinate. Dacă în echilibrul de disociere a apei la temperatură înaltă se introduce bioxid de carbon, acesta se disociază şi se pune în libertate oxigen ca şi în primul echilibru. Cele două procese se pot scrie separat :

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \quad (58) \qquad\qquad 2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \quad (59)$$

Acestora le corespund constantele de echilibru K_{H_2O} şi K_{CO_2} :

$$K_{H_2O} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = K_1 \quad (60)$$

$$K_{CO_2} = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = K_2 \quad (61)$$

Ambele echilibre coexistă. Presiunile parţiale ale componenţilor trebuie să se aranjeze astfel încît constantele de echilibru în amestec să fie aceleaşi ca în sistemul separat. Simultan cu cele două procese există şi echilibrul :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO \quad (62)$$

Constanta sa de echilibru este :

$$K = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \quad (63)$$

Echilibrul trebuie să se stabilească astfel încît concentraţia oxigenului în primele două echilibre să fie aceeaşi. Deci :

$$[O_2] = \frac{K_{H_2O}[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{K_{CO_2}[CO_2]^2}{[CO]^2} \quad (64)$$

de unde urmează :

$$\frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]} = \sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}} = K \quad (65)$$

Aceasta este expresia legii acțiunii maselor pentru reacția gazului de apă. Înseamnă că constanta de echilibru a reacției gazului de apă, se poate calcula din constantele de echilibru ale vaporilor de apă și dioxidului de carbon. La temperatura de 1395°C și o atmosferă se obține constanta $K = 2,6$ față de valoarea experimentală 2,0 din tabelul 166.

Tabelul 166. **Constantele unui echilibru combinat**

T,°K	K_{H_2O}	K_{CO_2}	$\sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}}$	$K_{exp.}$
1395	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	2,6	2,0
1565	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	2,9	2,8
1823	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	2,2	3,5

Prepararea clorului după H. Deacon. Reacția de oxidare a acidului clorhidric se poate scrie astfel:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2\,Cl_2 \qquad \Delta H = -2 \cdot 14,7 \text{ kcal} \tag{66}$$

Ea poate fi scrisă ca o combinare a reacțiilor următoare:

$$O_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O \;(67) \;\text{ și }\; H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl \tag{68}$$

Ca și în cazul anterior:

$$\frac{[H_2O]^2\,[Cl_2]^2}{[HCl]^4\,[O_2]} = K_D = \frac{K^2_{HCl}}{K_{H_2O}} \tag{69}$$

Faptul se verifică știind că pentru $t = 1000$°C, de exemplu, $K_{HCl} = 10^{-10.58}$ și $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-20.1}$ cu care $K_D = \frac{(1 \cdot 10^{-10.58})^2}{1 \cdot 10^{-20.1}} = \frac{1 \cdot 10^{-21.16}}{1 \cdot 10^{-20.1}} =$

$= 10^{-21.16+20.1} = 10^{-1.06} = \frac{1}{11,5} = 0,09$. Experimental s-a găsit, prin alte metode constanta $K_D = 0,1$. În procedeul H. Deacon, reacția fiind exotermă, se observă o descreștere a constantei de echilibru cînd temperatura crește (tabelul 166). Marmier și G. Lunge (1897) au arătat că randamentul de transformare a acidului clorhidric în clor crește cu presiunea parțială a oxigenului în sistem.

Tabelul 167. **Constanta echilibrului de formare a clorului la diferite temperaturi**

T,°K	625	692	723	873	923	1000
K_p	4,02	2,35	2,26	1,02	0,79	0,1

ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

Legea acţiunii maselor este valabilă şi atunci cînd reacţiile au loc în sisteme lichide sau cînd participă un compus solid.

Esterificarea acidului acetic cu alcool etilic. Reacţia de esterificare a acidului acetic cu alcoolul etilic poate fi reprezentată prin ecuaţia :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + CH_3COOC_2H_5 \tag{70}$$

A fost studiată de M. Berthelot şi Péan de Saint Gilles (1862). Rezultatele acestor cercetări au stat la baza stabilirii legii maselor de către C. M. Guldberg şi P. Waage (1864). Se admite că iniţial existau a mol-g de alcool şi b mol-g de acid şi se presupune că la echilibru s-au transformat x mol-g în ester şi o cantitate egală de apă. La echilibru rămîn $a - x$ şi $b - x$ mol de acid, respectiv de alcool. Se poate scrie legea maselor :

$$K_n = \frac{n_{CH_3COOC_2H_5} n_{H_2O}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_2H_5OH}} = \frac{x^2}{(a - x)(b - x)} \tag{71}$$

de unde

$$x = \frac{(a + b) - \sqrt{(a + b)^2 + 4\,ab\,(K_n - 1)/K_n}}{2\,(K_n - 1)/K_n} \tag{72}$$

Rezultatele coloanei cinci (tabelul 168) au fost calculate luînd drept constantă $K_n = 4$ şi folosind ecuaţia (72) de mai sus. La cantităţi echimole-

Tabelul 168. **Esterificarea acidului acetic**

Acid mol	Alcool mol	K_n	Ester, mol	
			format	calculat
1	0	3,9	0,171	0,171
1	0,33	3,3	0,301	0,293
1	0,50	3,4	0,423	0,414
1	1,00	4,0	0,667	0,667
1	2,00	4,6	0,850	0,854
1	8,00	3,9	0,970	0,866

culare de acid şi alcool (cîte un mol) rămîne netransformată la echilibru 1/3 din acid, respectiv de alcool. Dacă se măreşte concentraţia de alcool, se poate transforma aproape complet acidul în ester aşa cum se observă din ultimul şir, în care la raportul 1 : 8 între acid şi alcool, randamentul în ester este 97 %. Alcoolul s-ar consuma în proporţie de 97 % dacă raportul acid : alcool ar fi 8 : 1. Reacţia prezintă o constantă de echilibru aproape independentă de temperatură. Aceasta se explică printr-o căldură de reacţie foarte mică sau zero.

Transformarea izotiocianatului de amoniu în tiouree. Această transformare are loc conform reacţiei :

$$S=C=N-NH_4 \rightleftarrows S=C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \qquad (73)$$

Echilibrul a fost studiat de Waddell (1898) la temperatura de 152—153°C. Plecînd, fie de la izotiocianat de amoniu, fie de la tiouree, la această temperatură se obţine un amestec ce conţine 21,1% izotiocianat cu 78,9% tiouree. Dacă se pleacă de la un mol-g şi x este cantitatea în mol-g transformată la echilibru, atunci se pot scrie concentraţiile.

$$[SCNNH_4] = \frac{1-x}{V} \quad \text{şi} \quad [SC(NH_2)_2] = \frac{x}{V} \quad \text{de unde :}$$

$$K_c = \frac{[SC(NH_2)_2]}{[SCNNH_4]} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{(1-x)}{V}} = \frac{x}{1-x} \qquad (74)$$

Constanta de echilibru este independentă de volum. Aceasta depinde de temperatură.

Disocierea tetraoxidului de diazot în soluţie. J. C. Cundall (1891) a studiat disocierea tetraoxidului de diazot în soluţie de cloroform. Ţinînd seamă că tetraoxidul de diazot este incolor şi dioxidul este colorat în brun, se poate urmări această disociere pe cale colorimetrică. Formula (43), neglijînd pe α faţă de unitate, devine:

$$\frac{4\alpha^2}{V_0} = 4\alpha^2 c_0 = K_c \qquad (75)$$

Datele respective la temperatura de 8,2°C sînt trecute în tabelul 169. Din relaţia de mai sus, se observă că există un raport invers între concentraţia tetraoxidului de diazot şi gradul de disociere. Cînd concentraţia tetraoxidului de diazot creşte gradul de disociere scade pentru ca produsul lor să fie o constantă şi legea maselor să se poată aplica.

Tabelul 169. **Disocierea tetraoxidului de diazot la 8,2°C**

$[N_2O_4]$ c_0, mol/l	$[(NO_2)]\cdot 10^{-3}$ mol/l	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$K_c \cdot 10^{-7}$
0,129	1,36	5,24	142
0,228	1,85	4,07	151
0,260	1,96	3,77	147
0,325	2,12	3,28	139
0,406	2,47	3,04	150
0,585	3,12	2,67	167
0,780	3,28	2,10	138
0,975	4,01	2,06	165

ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE SISTEMUL SOLID-GAZ

Disocierea termică. Prepararea oxigenului din BaO_2. Procedeul Brin- J. B. Boussi-

g n a u l t. Disocierea termică a peroxidului de bariu se poate prezenta astfel:

$$BaO_2 \rightleftarrows BaO + 1/2O_2 \quad (76)$$

Sistemul are două faze solide (peroxidul de bariu şi oxidul de bariu) şi o fază gazoasă (amestec de vapori de peroxid de bariu, de oxid de bariu şi oxigen). Sistemul are doi componenţi: oxidul de bariu şi oxigenul. Aplicînd formula lui J. W. G i b b s, numărul gradelor de libertate este: $L = 2 + 2 - 3 = 1$. Aceasta înseamnă că un singur factor determină evoluţia sistemului şi acesta va fi temperatura (sistem monovariant). La o anumită temperatură sistemul va fi în echilibru, avînd o anumită presiune a oxigenului. Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrului (76) se poate scrie:

$$K_p = \frac{p^2_{BaO}\, p_{O_2}}{p^2_{BaO_2}} \quad (77)$$

Substanţele BaO_2 şi BaO sînt prezente şi în faza solidă şi în cea gazoasă. Deci presiunile lor parţiale (în fază gazoasă) sînt egale cu presiunile de vapori ale solidelor care la o temperatură constantă au valori fixe. Pentru acest motiv se includ în constantă şi rezultă:

$$p_{O_2} = \frac{K_p p^2_{BaO_2}}{p^2_{BaO}} = \text{const} \quad (78)$$

Urmează că încălzind peroxidul de bariu în vas închis la temperatură constantă, presiunea parţială a oxigenului este constantă, atît timp cît mai există peroxid de bariu. Sistemul este deci monovariant. Se poate defini temperatura de disociere ca acea temperatură la care presiunea de disociere este egală cu o atmosferă (tabelul 170). Reacţia (76) servea pentru extragerea oxigenului din aer. La temperatura de 500°C, presiunea parţială a oxigenului la suprafaţa BaO este mai mică decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci oxigenul este captat spre a se forma BaO_2. La temperatura de 800°C presiunea parţială a oxigenului la suprafaţa BaO_2 este mai mare decît presiunea parţială a oxigenului din aer (0,21 atm la temperatura obişnuită), deci peroxidul de bariu pierde oxigen.

Tabelul 170. **Disocierea peroxidului de bariu**

t, °C	p, cm Hg
500°C	1,5
600	4,5
700	13
800	80

Echilibrul O. Boudouard. S i s t e m e b i v a r i a n t e. Reacţia O. B o u d o u a r d este următoarea:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad (79)$$

În acest caz, există doi componenţi (carbonul solid şi dioxidul de carbon) şi două faze : carbonul solid şi faza gazoasă care constă dintr-un amestec de oxid şi dioxid de carbon. Conform legii fazelor $L = 2 + 2 - 2 = 2$. Sistemul depinde de două variabile, presiune şi temperatură. Pe baza legii acţiunii maselor se poate scrie relaţia :

$$\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot p_C} = K_p \text{ sau } \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = p_C \cdot K_p = K \quad (80)$$

Echilibrul (79) poate fi considerat ca un echilibru combinat datorită reacţiilor :

$$CO_2 \rightleftharpoons C + O_2 \quad (81)$$

pentru care $\frac{p_{O_2} \cdot p_C}{p_{CO}} = K'_p$ sau $\frac{p_{O_2}}{p_C} = \frac{K'_p}{p_C} = K_{p_1}$ şi

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \quad (82)$$

pentru care $\frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = K_{p_2}$

Combinînd cele două echilibre, prin împărţire, se obţine expresia :

$$\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = K \quad (83)$$

Prin urmare echilibrele (79), (81) şi (82) depind de temperatură şi de raporturile presiunilor parţiale ale substanţelor gazoase. O. Boudouard (1899) măsurînd densitatea gazului la diferite temperaturi a stabilit concentraţiile în CO, CO_2 la diferite temperaturi (tabelul 171). La o temperatură joasă, echilibrele de mai sus sînt deplasate spre stînga condiţii în care practic există numai CO_2. La o temperatură de circa 1000°C echilibrele de mai sus sînt deplasate puternic spre dreapta, astfel încît practic există numai CO. Acesta reduce oxizii de fier în cuptoarele înalte.

Tabelul 171. **Echilibrul Boudouard**

t, °C	CO_2, %	CO, %
450	98	2
600	77	23
650	61,6	38,5
700	42,3	57,7
750	24,7	75,3
800	6,0	94,0
900	2,8	97,2
1 000	0,7	99,3

Echilibre solid- lichid. Un echilibru solid-lichid bine studiat se referă la reacţia dintre carbonatul de potasiu şi sulfatul de bariu solid care se poate scrie astfel (C. M. Guldberg şi P. Waage — 1879) :

$$K_2CO_3 + BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons BaCO_{3(s)} + K_2SO_4 \quad (84)$$

Cantităţile dizolvate ale substanţelor solide notate cu *s* sînt constante pentru că lichidul este în contact cu solidul, deci se găseşte în stare

de saturaţie. Masele active care se găsesc în soluţie şi intervin în reacţie, sînt deci constante. Pe de altă parte, carbonatul de potasiu şi sulfatul de potasiu sînt disociate complet deoarece soluţiile lor sînt diluate. Fiindcă ionii de potasiu sînt în aceeaşi concentraţie se poate simplifica reacţia şi se poate scrie ionic :

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4 + CO_3^{2-} \tag{85}$$

Aplicînd legea acţiunii maselor, se poate scrie pentru acest echilibru :

$$K' = \frac{[BaSO_4]\,[CO_3^{2-}]}{[BaCO_3]\,[SO_4^{2-}]} \tag{86}$$

Ţinînd seama că masele active de $BaSO_4$ şi $BaCO_3$ sînt constante, se obţine :

$$K = \frac{[CO_3^{2-}]}{SO_4^{2-}]} \tag{87}$$

Raportul între concentraţiile de carbonat şi sulfat în soluţie, este constant şi la o anumită temperatură nu depinde de cantităţile de $BaCO_3$ şi K_2SO_4 de la care s-a plecat. Tabelul 172 arată că raportul de mai sus este constant fie că se porneşte de la $BaCO_3$ şi K_2SO_4, fie că se pleacă de la $BaSO_4$ şi K_2CO_3, la temperatură obişnuită.

Tabelul 172. **Echilibrul** $K_2CO_3 + BaSO_4$ **în soluţie**

Concentraţia iniţială mol/l		Concentraţia la echilibru ioni-g/l		$[SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}]$
CO_3K_2	SO_4K_2	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	
0,200	—	0,1605	0,0395	4,07
0,250	—	0,200	0,050	4,00
0,350	—	0,278	0,072	3,86
0,250	0,025	0,220	0,055	4,00
0,300	0,025	0,259	0,066	3,93
0,200	0,05	0,200	0,050	4,00

Aplicînd legea fazelor, se ajunge la aceeaşi concluzie şi anume că sistemul este influenţat de doi factori, temperatura şi una din cele două concentraţii. Sistemul este format din cinci componente ($BaSO_4$, $BaCO_3$, K_2CO_3, H_2O) şi patru faze, două solide, una lichidă şi una gazoasă (vaporii de apă deasupra soluţiei). Sistemul ar trebui să fie deci trivariant. Deoarece reacţia se petrece la presiunea obişnuită, unul din gradele de libertate (presiunea) nu intervine în reacţie, astfel încît rămîn numai două grade de libertate. Dacă se fixează şi temperatura, rămîne un singur grad de libertate, adică una din cele două concentraţii. Luînd o anumită valoare pentru această concentraţie se poate calcula cealaltă concentraţie,

ținînd seama de faptul că raportul lor este constant și aproximativ egal cu 4. Se admite că soluția conține de exemplu un exces de ion carbonat față de raportul de echilibru adică $\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > K$. În acest caz, adăugînd $BaCl_2$ va precipita întîi carbonat de bariu pînă cînd raportul de mai sus atinge valoarea la echilibru. După acest moment, precipită împreună, astfel ca raportul concentrațiilor ionilor carbonat și sulfat să rămînă constant. Dacă raportul de mai sus este mai mic decît K, prin adăugare de clorură de bariu precipită întîi sulfat de bariu pînă cînd raportul concentrațiilor de mai sus corespunde echilibrului. La adăugarea unei noi cantități de clorură, precipită și carbonat și sulfat de bariu, astfel ca raportul de mai sus să se păstreze egal cu constanta respectivă (fig. 304).

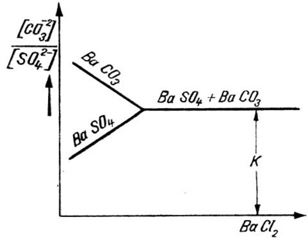


Fig. 304

Regulile C. L. Berthollet. Principiul lui H. Le Chatelier (1884) prevede că atunci cînd crește concentrația unuia dintre reactanți echilibrul se deplasează mai mult spre produșii finali. Invers, dacă se scoate din reacție o componentă a amestecului, reacția se deplasează în sensul creșterii concentrației ei. Eliminarea din sistem a unei componente deplasează echilibrul complet în acea direcție. M. Bertholot și Péan de Saint-Gilles (1862) au transformat o reacție opusă în totală înainte de apariția principiului lui H. Le Chatelier. Aceștia au studiat esterificarea alcoolului etilic cu acid acetic.

Prin scoaterea apei din sistem, reacția de esterificare devine totală.

Prepararea sărurilor, acizilor și bazelor sînt dominate de regulile lui C. L. Berthollet care au anticipat principiul lui H. Le Chatelier. Acestea se referă la condițiile în care reacțiile devin totale.

1. Doi ioni se pot elimina dintr-un sistem formînd un compus greu solubil. Astfel se poate prepara azotatul unui metal tratînd o clorură solubilă a metalului cu $AgNO_3$. Se formează AgCl greu solubilă și azotatul metalului.

2. Doi ioni se pot elimina din sistem formînd o moleculă volatilă. Sărurile de amoniu încălzite cu hidroxid de calciu furnizează amoniac care se degajă și reacțiile se petrec cantitativ :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH \qquad (88)$$

$$NH_4OH = H_2O + NH_3\uparrow \qquad (89)$$

Acidul fosforic deplasează acidul iodhidric dintr-o sare a sa deși acesta este mai puternic decît primul, pentru motivul că este volatil și părăsește sistemul:

$$H_3PO_4 + KI = KH_2PO_4 + HI \tag{90}$$

3. Doi ioni pot să dispară dintr-un sistem atunci cînd se formează o moleculă puțin disociată. Reacțiile de neutralizare în care se formează molecule de apă puțin disociate sînt totale:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \tag{91}$$

Ionii de mercur (II) au proprietatea de a forma combinații puțin disociate. Clorurile se pot titra foarte exact cu azotat de mercur (II) în prezența nitroprusiatului de sodiu drept indicator fiindcă se formează clorură de mercur (II) puțin disociată:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 = HgCl_2 + 2NaNO_3 \tag{92}$$

4. Doi ioni simpli pot să dispară dintr-un sistem prin formarea unui ion complex. Astfel, culoarea galbenă a unei soluții de clorură de fier (III) dispare la adăugarea fluorurii de sodiu, datorită formării unei combinații complexe:

$$FeCl_3 + 6NaF = Na_3[FeF_6] + 3NaCl \tag{93}$$

Hidroxidul de argint se dizolvă în amoniac datorită formării unei amine solubile:

$$AgOH + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]OH \tag{94}$$

Precipitatul roșu de HgI_2 se dizolvă în exces de iodură de potasiu datorită formării unui compus complex solubil, incolor:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4] \tag{95}$$

Se poate afirma că reacțiile opuse pot fi conduse astfel, încît prin anumite artificii fizice sau chimice, să se transforme în reacții totale.

Abateri de la sistemele ideale. Diferitele aspecte pe care le ia legea maselor, în discuțiile anterioare, se sprijină pe valabilitatea legilor gazelor ideale. Presiunile înalte la care se execută unele reacții implică abateri considerabile de la cazul ideal. Legea acțiunii maselor este valabilă cînd se iau în considerare activitățile și nu concentrațiile, așa cum s-a făcut în cursul acestui capitol, pentru simplificare. Relațiile respective pot fi menținute dacă se înlocuiesc concentrațiile c_i cu o funcție a_i denumită *activitate* care trebuie astfel aleasă încît relațiile bazate pe legea maselor de mai sus să fie satisfăcute. Relația care există între c_i și a_i se poate scrie $a_i = f_i c_i$ unde f_i se numește *coeficient de activitate*. În aceste condiții legea maselor pentru o reacție generală ca:

$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD \tag{96}$$

se scrie :

$$K_a = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{f_C^p[C]^p \cdot f_D^q[D]^q}{f_A^m[A]^m \cdot f_B^n[B]^n} \qquad (97)$$

K_a este constanta de echilibru a cărei valoare nu mai depinde de concentrație. Se observă că nici introducerea acestei noțiuni nu mai este suficientă pentru condiții extreme (concentrații mari, presiuni mari). La diluții mari coeficientul de activitate tinde către 1, ceea ce permite confundarea activității cu concentrația.

20

ELECTROCHIMIA

Acțiunea curentului electric asupra unei soluții a fost observată încă de W. Nicholson și A. Carlisle (1800). Abia peste cîteva decenii M. Faraday (1832—1833) a studiat legile trecerii curentului electric prin soluții. Teoria lui S. Arrhenius (1887) permite explicarea mecanismului conductibilității. W. Hittorf (1853) a observat fenomenele care se petrec în interiorul soluției supusă electrolizei și a introdus numerele de transport. W. Nernst (1897) a studiat viteza de migrare a ionilor și hidratarea lor (1901). F. W. Kohlrausch a stabilit legea care îi poartă numele (1885). Măsurători de conductibilitate (F. W. Kohlrausch, 1876—1908) și măsurători crioscopice (A. A. Noyes și G. K. Falk — 1910) au arătat că există două feluri de electroliți: slabi și tari. Măsurătorile lui W. Ostwald (1888) care a stabilit legea diluției au confirmat aceasta. Teoria electroliților a fost formulată cantitativ de P. Debye și E. Hückel (1923) și completată de L. Onsager (1926—1927).

Corelația între reacțiile chimice și curentul electric a fost observată încă din 1789 de L. Galvani și A. Volta (1800). Abia după ce forțele electromotoare ale pilelor au putut fi măsurate (I. C. Poggendorff și E. H. du Bois Reymond — 1862), W. Nernst (1889) a elaborat o teorie osmotică a pilelor. J. W. Gibbs (1875) și H. von Helmholtz (1882) au stabilit relația între energia liberă a reacției chimice și energia electrică.

Substanțele se împart în bune conducătoare de electricitate sau conductori și rele conducătoare de electricitate sau izolatori. Conductorii sînt electronici (de specia I sau metalici) și conductori ionici (de specia a II-a sau electroliți).

Semiconductorii (de specia a III-a) sînt conductori electronici cu conductibilitate specifică între 1 și 10^{-10} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mecanismul conducerii curentului în conductorii metalici constă în deplasarea electronilor sub influența unei diferențe de potențial, pe cînd în electroliți electricitatea este transportată de ioni.

Pentru aceeași tensiune aplicată la capetele unei bare de argint și la ale unei bare de sulf de aceeași formă și dimensiuni, intensitatea

curentului ce trece prin argint este de circa 10^{21} ori mai mare decît a curentului ce trece prin sulf. Pentru acest motiv sulful este un izolator (*isola* = insulă).

Conductibilitatea specifică a argintului este de aproximativ 10^6 ori mai mare decît a azotatului de argint topit. Conductibilitatea metalelor devine foarte mare la temperaturi joase (supraconductibilitate), crește cu presiunea, variază în cîmp magnetic și este influențată de lumină. În conductorii metalici, electronii circulă de la polul negativ spre polul pozitiv. Curentul circulă într-un conductor numai cînd acesta se găsește în circuitul unei surse de curent electric (pilă, acumulator, generator electric). Sursele de curent sînt instrumente care prin polii pozitivi aspiră electronii, iar prin cei negativi trimit electronii în conductorul care unește acești poli. Sursele de curent creează o diferență de potențial. Diferența de potențial are tendința de a împinge electronii în circuitul exterior. Diferența de potențial care se stabilește între polii sursei cînd curentul este întrerupt se numește *forță electromotoare*. Curentul electric este caracterizat prin intensitatea sa I. Intensitatea curentului este funcție de diferența de potențial E, aplicată la borne și de rezistența electrică R a conductorului. Aceste mărimi sînt legate prin legea lui G. S. O h m (1827)

$$I = \frac{E}{R} \tag{1}$$

Unitatea de măsură pentru intensitatea curentului electric este amperul (A. M. Am p è r e, 1775—1836).

Se numește *amper internațional* curentul care trecînd printr-o soluție de azotat de argint depune într-o secundă 1,1180 mg de argint. Cantitatea de electricitate care depune 1,1180 mg argint sau $\frac{0,001118}{107,88}$ echivalenți gram (val) de argint pe secundă se numește *coulomb*. Cantitatea de curent necesară spre a depune un echivalent gram dintr-un ion monovalent (96500 colulombi) se numește Faraday (M. F a r a d a y 1791—1867).

Unitatea practică de potențial sau tensiune electrică este voltul V, în onoarea lui C. A. V o l t a (1745—1827). Un *volt* se definește ca forța electromotoare ce trebuie aplicată unui conductor cu rezistența de un ohm internațional pentru ca prin acesta să treacă un curent de un amper internațional.

Unitatea practică de măsură a rezistenței electrice este ohmul Ω (G. S. O h m 1787—1854). Un conductor, prin care circulă un curent de un amper la diferența de potențial de 1 volt, are rezistența de 1 ohm. *Ohmul internațional* este rezistența unei coloane cilindrice de mercur la 0°C avînd o lungime de 106,300 cm, secțiunea de 1 mm^2 și o masă de 14,4521 g.

Fenomenele electrolizei. Fenomenul de transport al materiei sub acțiunea unui curent electric continuu, care trece prin cei doi electrozi

cufundați într-un electrolit se numește *electroliză*. A fost studiată de M. Faraday (1832—1833). Firele de metal care intră în soluție, se numesc *electrozi*. Electrodul legat de polul pozitiv al bateriei se numește *anod*, iar cel legat de polul negativ se numește *catod*.

M. Faraday a admis că electricitatea este transportată în interiorul soluției de particule încărcate cărora le-a dat numele de ioni (limba greacă: călători). Particulele care migrează spre catod și poartă sarcini electrice pozitive, au fost numite *cationi*, iar cele care migrează spre anod și poartă sarcini electrice negative, au fost numite *anioni*. La atingerea electrozilor, ionii se descarcă. Termenul electroliză provine de la *lio*, care înseamnă, a desface, a dezlega prin electricitate și care reflectă ideile timpului asupra mecanismului fenomenului.

Legile electrolizei. M. Faraday (1832—1833) a formulat legile următoare: 1. Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi sînt proporționale cu cantitatea de electricitate care trece prin electrolit. 2. Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate de aceeași cantitate de electricitate sînt proporționale cu echivalenții electrochimici ai substanțelor.

Verificarea legilor lui M. Faraday se face așezînd într-un circuit mai multe celule electrolitice cu același electrolit. Prin fiecare celulă trece aceeași cantitate de electricitate și cantitatea de electrolit descompusă este aceeași în fiecare celulă, indiferent de forma celulelor, mărimea electrozilor, suprafața și concentrațiile în electrolit. Cantitatea de electrolit descompusă depinde numai de cantitatea de electricitate, adică de intensitate și timp. A doua lege se verifică trecînd un curent prin mai multe celule electrolitice, în care se găsesc electroliți diferiți. Se constată că la electrozi se pune în libertate pentru fiecare coulomb o cantitate de substanță egală cu echivalentul electrochimic al elementelor respective. Dacă în prima celulă era o soluție de sulfat de cupru, s-au depus 0,32935 mg Cu, dacă în a doua era azotat de argint, s-au depus 1,11800 mg Ag etc.

Dacă pentru depunerea unui echivalent electrochimic este necesară o cantitate de curent de un coulomb, pentru depunerea unui echivalent chimic va fi nevoie de o cantitate de electricitate numită Faraday. Faradayul reprezintă cantitatea de electricitate necesară spre a depune dintr-o soluție, un echivalent gram (echivalent chimic) dintr-o substanță. Deci Faraday-ul rezultă din raportul între echivalentul chimic E și cel electrochimic K:

$$\mathrm{F} = \frac{E}{K} \tag{2}$$

În exemplele de mai sus, se obține:
$\mathrm{F} = 107{,}880/0{,}001118 = 96494$ C·val, în cazul soluției de azotat de argint și $\mathrm{F} = 31{,}78/0{,}00032935 = 96494$ C·val, pentru sulfat de cupru etc. Prin urmare, suma sarcinilor elementare pe care le poartă în soluție un

ion gram de ioni monovalenţi este egală cu 96500 C, adică 1 Faraday.

Tabelul 173. **Echivalenţii electrochimici ai unor elemente**

Elementul	K mg	Elementul	K mg
Hidrogen	0,01045	Argint	1,11800
Oxigen	0,08290	Calciu	0,20764
Iod	1,31523	Aluminiu	0,09316
Cupru	0,65876	Nichel	0,30409
Bariu	0,71171	Potasiu	0,40514

Dacă se notează cu i intensitatea curentului, cu t timpul şi K echivalentul electrochimic (tabelul 173) se poate scrie :

$$m = Kit = Kq \tag{3}$$

unde m este masa electrolitului descompus. Dacă pentru un echivalent gram E dintr-un element oarecare este necesar 1 F, atunci pentru o cantitate a din acelaşi element, va fi necesară o cantitate de electricitate q deci :

$$q = \frac{\mathrm{F}a}{E} \text{ sau } a = \frac{qE}{\mathrm{F}} = \frac{itM}{\mathrm{F}v} \tag{4}$$

unde M este masa atomică şi v valenţa elementului depus. Dacă $it = q$ reprezintă unitatea de cantitate de electricitate, a devine echivalentul electrochimic.

Legile lui M. Faraday se aplică la anod, la catod, pentru orice fel de electrolit şi orice produşi rezultaţi la electrozi, gazoşi, lichizi, solizi, în topituri ionice, la temperaturi înalte sau joase, în dizolvanţi diferiţi. Deşi legile lui M. Faraday sînt importante, totuşi aplicaţiile directe sînt limitate, fiindcă în multe reacţii legile nu se aplică din cauza unor reacţii secundare. Aceste fenomene reduc randamentul. Raportul între cantitatea de curent care trebuie utilizată conform legii lui M. Fadaray q_t şi cea utilizată practic, q_p :

$$\eta = \frac{q_t}{q_p} \tag{5}$$

se numeşte *randament de curent.*

Abaterile aparente de la legile lui M. Faraday se explică prin recombinarea produşilor primari care se nasc la electrozi, prin reacţii fizice sau chimice cu electrozii sau electrolitul, reacţii simultane parazite la electrozi, generare de căldură etc.

Determinarea sarcinii electronului. Conform legii lui M. F a r a d a y sarcina electrică a unui ion-gram monovalent, trebuie să fie egală cu cantitatea de electricitate necesară ca să-l descarce, adică cu 1 Faraday (96500 C). Pe de altă parte, sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este egală cu numărul ionilor dintr-un ion-gram, **N** (numărul lui Avogadro) înmulțit cu sarcina elementară a electronului e. Deci :

$$Ne = F \qquad (6)$$

sau $e = \frac{F}{N} = \frac{96500}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ C și deoarece 1 C $= 3 \cdot 10^{9}$ u.e.s. C.G.S se obține, $e = 1{,}59 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^{9} = 4{,}78.10^{-10}$ u.e.s. C.G.S.

Măsurarea cantității de electricitate. O celulă electrolitică, în care nu au loc reacții secundare, folosită la determinarea cantității de electricitate din cantitatea de substanță depusă pe electrozi, se numește voltametru sau coulombmetru (T. W. R i c h a r d s—1902). Cînd nu au loc reacții secundare în celula de electroliză, cantitatea de electricitate se determină din relația (4). Cînd în celula de electroliză se petrec și fenomene secundare pentru a măsura cantitatea de curent care trece prin celulă, aceasta se montează în serie cu un coulombmetru. Cantitatea de curent care trece prin coulombmetru trece și prin celula electrolitică. Există coulombmetre în care produsul care se depune la electrozi se cîntărește (coulombmetre gravimetrice). Coulombmetrele cu gaz, se bazează pe măsurarea volumului de gaz dezvoltat. Coulombmetrele de titrare se bazează pe titrarea compusului implicat în electroliză. Cel mai exact coulombmetru este cel de argint (T. W. R i c h a r d s—1902) (fig. 305). Anodul *1* este învelit într-un sac de pînză 2 care oprește particulele ce se desprind mecanic de pe anod. Vasul poros 3 oprește ca impuritățile dizolvate de pe anod să treacă la catodul de platină *4*. Argintul depus se spală cu apă, cu alcool, se usucă și se cîntărește.

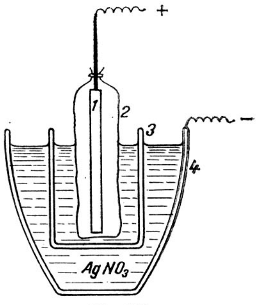


Fig. 305

Explicarea conductibilității electrice. Bazîndu-se pe abaterile soluțiilor electrolitice diluate de la legile presiunii osmotice, observate de J. H. v a n' t H o f f, S. A r r h e n i u s a elaborat teoria disociației electrolitice (1887). S. Arrhenius a constatat că soluțiile care conduc bine curentul electric fac excepție de la legile soluțiilor diluate. Presiunea lor osmotică, scăderea presiunii de vapori, creșterea punctului lor de fierbere, coborîrea punctului lor de solidificare sînt de două, trei

sau de mai multe ori mai mari decît valoarea normală. Esenţa teoriei care explică aceste abateri constă în presupunerea că la dizolvare în apă a unui acid, bază sau sare, o porţiune oarecare din aceste substanţe se disociază spontan în ioni pozitivi şi negativi.

Conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi se explică prin transportul electricităţii de către aceşti ioni. Teoria lui S. Arrhenius a fost folosită la explicarea maselor atomice anormale determinate crioscopic, ebulioscopic sau osmotic şi la creşterea conductibilităţii electrice cu diluţia (F. W. Kohlrausch).

MOBILITATEA IONILOR

Viteza unui ion sub acţiunea cîmpului electric depinde de frecarea sa în timpul deplasării, de suprafaţa şi volumul său, de acţiunile electrostatice ale celorlalţi ioni, de intensitatea cîmpului electric, de viscozitatea dizolvantului etc. Traiectoria unui ion este o linie frîntă.

Se numeşte *mobilitate absolută* a unui ion, viteza exprimată în centimetri pe secundă, în apă la 18°C, sub o diferenţă de potenţial de un volt pe centimetru. Viteza de migrare a ionilor v se poate exprima cantitativ, ca raportul între forţa electrostatică de deplasare F şi rezistenţa la frecare R:

$$v = \frac{F}{R} \tag{7}$$

Pentru o soluţie omogenă forţa ce acţionează asupra ionilor este proporţională cu sarcina lor şi intensitatea cîmpului electric:

$$F_c = Z_c\,\mathrm{e}E = -Z_c\mathrm{e}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{8}$$

şi

$$F_a = -Z_a\,\mathrm{e}E = +Z_a\,\mathrm{e}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{9}$$

unde c şi a înseamnă cation şi anion, Z valenţa, e sarcina electronului, E intensitatea cîmpului şi $\frac{dV}{\mathrm{d}x}$ gradientul de potenţial. Se poate scrie:

$$v_c = -\frac{Z_c\mathrm{e}}{R_a}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = u_c\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{10}$$

şi

$$v_a = \frac{Z_a\mathrm{e}}{R_a}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = u_a\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{11}$$

în care :

$$u_c = \frac{Z_c \mathrm{e}}{R_c} = -\frac{Z_c F}{\mathbf{N} R_c} \tag{12}$$

şi

$$u_a = \frac{Z_a \mathrm{e}}{R_a} = \frac{Z_a F}{\mathbf{N} R_a} \tag{13}$$

sînt mobilităţile absolute ale cationului şi anionului.

Dacă R este forţa de frecare dată de legea lui G. G. Stokes, se obţine o relaţie între mobilitate şi raza ionică din care se pot calcula razele ionice în soluţie. Acestea sînt mai mari decît cele din cristale determinate cu ajutorul razelor X, din cauza solvatării.

Mobilitatea ionilor se poate determina direct sau se poate calcula din numerele de transport sau din conductibilităţi.

Măsurarea directă a mobilităţii se face cu aparatul W. Nernst (1897) (fig. 306). Acesta constă dintr-un tub în formă de U. La capete se găsesc catodul *1* şi anodul *2*. Aparatul se umple prin pîlnia *3* şi poate fi descărcat prin robinetul *4*. Se introduce întîi în aparat o soluţie incoloră de KNO_3 prin pîlnia *3*. Apoi prin aceeaşi pîlnie se toarnă încet o soluţie colorată de $KMnO_4$ 0,01 M, astfel ca suprafeţele de separaţie între cele două lichide să se observe net. Aparatul menţinut la temperatura constantă se introduce în circuitul unei baterii. Limita de separaţie colorată se ridică în braţul anodic şi se deplasează în jos în cel catodic. La sfîrşitul unei experienţe se obţin datele : timp de electroliză 15 min, temperatura 18°C, denivelarea între suprafeţele colorate 3,7 cm, tensiunea 110 V şi distanţa dintre electrozi 30 cm. Distanţa măsurată între straturile de separare (3,7 cm) este dată de diferenţa între un strat care se deplasează contrar anodului şi altul în spre anod cu aceeaşi viteză. Deci

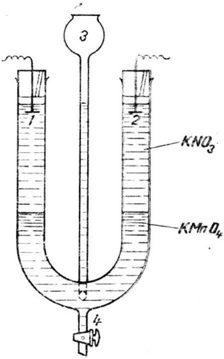


Fig. 306

distanţa reală de mişcare spre anod este $\frac{3,7}{2} = 1,85$ cm. Transformînd timpul în secunde rezultă viteza ionului MnO_4^- ;

$$v = \frac{3,7}{2 \cdot 900} = 2,05 \cdot 10^{-3} \quad \text{cm/s}$$

Viteza de migrare mai depinde în afară de temperatură, de intensitatea cîmpului. Mobilitatea este definită ca viteza de migrare a unui ion într-un cîmp de 1 V pe cm. Gradientul de tensiune în acest caz este $\frac{110}{30} = 3,67$ V pe cm. Urmează că mobilitatea absolută a ionului MnO_4^- este:

$$u_a = \frac{2,05 \cdot 10^{-3}}{3,67} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}. \text{ s}^{-1}.$$

Dacă ionii nu sînt colorați se folosesc săruri care să producă un precipitat sau o colorație pentru a indica mersul ionilor. Suprafața de separație trebuie să fie netă, de aceea în multe cazuri se imobilizează una din soluții cu gelatină sau agar-agar.

Din tabelul 174 se poate trage concluzia că ionul de hidrogen și hidroxid au mobilități absolute mult mai mari decît ceilalți.

Tabelul 174. **Mobilitățile unor ioni la 25°C**

Cationul	μ_c, cm² V.⁻¹.s⁻¹	Anionul	μ_a, cm².V⁻¹s⁻¹
H^+	$36,304 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$20,517 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$4,0093 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$7,911 \cdot 10^{-4}$
K^+	$7,619 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$8,124 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$6,166 \cdot 10^{-4}$	ClO_4^-	$7,046 \cdot 10^{-4}$
La^{3+}	$7,212 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8,269 \cdot 10^{-4}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$10,601 \cdot 10^{-4}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$11,450 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$6,416 \cdot 10^{-4}$	HCO_3^-	$4,609 \cdot 10^{-4}$

Transportul curentului în soluții de electroliți. Conductibilitatea soluțiilor de electroliți fiind de natură ionică depinde de valență, mobilitate și alte caracteristici ale lor. În absența cîmpului electric ionii în soluție au o mișcare de translație dezordonată. Sub acțiunea cîmpului electric devine predominantă orientarea spre electrozi. Deplasarea ionilor sub acțiunea unui curent poartă numele de *migrare a ionilor*. Fenomenul a fost descoperit de W. Hittorf (1853). El poate fi pus în evidență cu un aparat (fig. 307) ce conține trei compartimente. Compartimentul anodic *1* care se poate separa de restul prin manevrarea dopului *2*, cel catodic poate fi astupat după electroliză prin manevrarea catodului *3* spre a separa spațiul catodic de spațiul interior *4* din care soluția se poate scoate spre a se analiza prin intermediul robinetului *5*. Experiența arată că la trecerea curentului printr-o soluție de electrolit, cu electrozi indiferenți, cantitatea de electrolit scade atît în jurul catodului cît și în jurul anodului. Raportul dintre electrolitul dispărut în spațiul catodic și cel

din spațiul anodic este independent de cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție. Micșorarea cantității de electrolit în jurul catodului este proporțională cu mobilitatea anionului și scăderea în jurul anodului este proporțională cu mobilitatea cationului. Dacă se măsoară cantitățile dispărute în echivalenți gram la anod E_a și catod E_c se poate scrie cu u_c mobilitatea cationului și cu u_c mobilitatea anionului:

$$\frac{E_a}{E_c} = \frac{u_c}{u_a} \tag{14}$$

Pentru electroliza $AgNO_3$, W. H i t t o r f a găsit următoarele valori după analiza soluțiilor din cele trei compartimente: în spațiul catodic s-au pierdut 56,2 mg Ag și în cel anodic 51,7 mg Ag. Prin soluție au trecut 96,5 C (0,001 F). S-au depus la catod 107,9 mg Ag conform legii lui M. Faraday. Se observă că raportul mobilităților este $u_c/u_a = 51{,}7/67{,}2$.

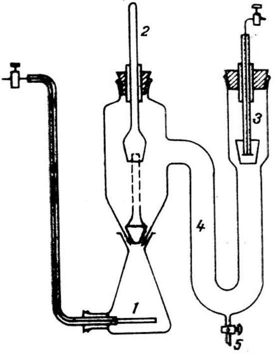


Fig. 307

N u m e r e d e t r a n s p o r t. Spre a caracteriza cantitatea de electricitate transportată de un anumit ion, W. H i t t o r f a introdus noțiunea de număr de transport. *Numărul de transport* este raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de ionul respectiv și cantitatea de electricitate transportată de toți ionii din soluție. Se notează cu n_a numărul de transport al anionului și cu n_c numărul de transport al cationului.

Cantitatea de electricitate transportată de un ion este proporțională cu viteza sa de migrare. Deci:

$$n_a = \frac{u_a}{u_a + u_c} \tag{15}$$

și

$$n_c = \frac{u_c}{u_a + u_c} \tag{16}$$

Se observă imediat că:

$$n_a + n_c = 1 \tag{17}$$

Împărțind relația (15) la relația (16) și ținînd seama de relația (14) se obține:

$$\frac{n_a}{n_c} = \frac{u_a}{u_c} = \frac{E_c}{E_a} \tag{18}$$

Numărul de transport reprezintă numărul de echivalenţi-gram dintr-un ion care traversează soluţia cînd prin aceasta trece un Faraday. Ţinînd seama de relaţia (17) se poate scrie:

$$\frac{n_a}{n_c} = \frac{1 - n_c}{n_c} = \frac{E_c}{E_a} \tag{19}$$

sau

$$n_a = \frac{E_c}{E_a + E_a} \tag{20}$$

şi

$$n_a = \frac{E_a}{E_a + E_c} \tag{21}$$

Numărul de transport al cationului este egal cu raportul între numărul de echivalenţi dispăruţi în spaţiul anodic şi numărul de echivalenţi depuşi prin electroliză sau dispăruţi în ambele spaţii. O definiţie asemănătoare există pentru numărul de transport al anionului. În cazul electrolizei $AgNO_3$ se obţine $n_c = \frac{51,7}{107,9} = 0,479$ şi $n_a = 1 - 0,479 = 0,521$.

Ionii cu viteză mai mare transportă o cantitate de electricitate mai mare şi invers. Dintr-o cantitate de electricitate F anionii transportă o fracţie $n_a F$ şi cationii una $n_c F$, deci se poate scrie:

$$F = n_a F + n_c F \tag{22}$$

Numerele de transport depind de ionul asociat în electrolit, temperatură, concentraţie, dizolvant. Numerele de transport depind de formarea unor combinaţii complexe şi de gradul de hidratare.

Detereminarea numerelor de transport. Aparatul cu care se determină numerele de transport conţine trei compartimente care se pot separa (W. H i t t o r f). Se determină cantitatea de electricitate care a trecut, fie cu un voltametru aşezat în serie, fie cîntărind catodul. Apoi se determină analitic noua concentraţie în spaţiile anodic şi catodic. Cunoscînd de exemplu scăderea concentraţiei în spaţiul anodic în echivalenţi gram E_a şi pierderea faradică totală (cantitatea de metal depus la catod în timpul electrolizei $E_a + E_c$) se obţine:

$$n_c = \frac{E_a}{E_a + E_c} \tag{23}$$

Cunoscînd numărul de transport al cationului din relaţia (17) se poate calcula cel al anionului.

Determinarea hidratării ionilor din numere de transport. Ionii transportă un număr de molecule de apă astfel încît numerele de transport

sînt aparente n^A, nu reale n^R (G. Bredig — 1894). Pentru a se putea determina hidratarea ionilor se separă cele trei spații cu membrane de pergament care permit trecerea ionilor cu moleculele de apă care îi hidratează și împiedică amestecarea soluțiilor spre a le putea separa și analiza. Se presupune că anionul transportă m_a moleculele de apă și cationul m_c molecule. Aceasta înseamnă că la trecerea unui faraday cationii transportă $m_c\, n_c^R$ apă spre catod și anionii $m_a\, n_a^R$ apă spre anod. Deci cantitatea x de apă trece din spațiul anodic în cel catodic:

$$m_c n_c^R - m_a n_a^R = x \text{ mol} \tag{24}$$

Deci numerele de transport aparente trebuie corectate cu numărul de molecule gram de substanță care ar fi dizolvate în cele x molecule gram de apă pînă ce se stabilește concentrația inițială. Se poate scrie deci:

$$n_c^R = n_c^A + x \frac{N_s}{N_{H_2O}} \tag{25}$$

și

$$n_a^R = n_a^A - x \frac{N_s}{N_{H_2O}} \tag{26}$$

unde N_s este numărul de molecule gram de substanță dizolvată în N_{H_2O} molecule gram apă. Raportul $\frac{N_s}{N_{H_2O}}$ scade cu creșterea diluției.

E. W. Washburn folosind zaharoză sau rafinoză și măsurîndu-i acesteia activitatea optică a putut determina pe x din formula (24). Întrucît în relația (24) există două necunoscute m_a și m_c trebuie să se facă o presupunere asupra uneia. Astfel, dacă se lucrează cu o soluție de cloruri se obține valoarea lui x (molecule gram de apă transportate pentru un faraday) și valorile m_c pentru cazurile în care se presupune că m_a a clorului are anumite valori.

Numerele de transport dau informații asupra fenomenului de hidratare. Numerele de transport ale ionilor Li^+, Na^+, K^+, Cs^+ sînt respectiv 0,274; 0,366; 0,482 și 0,485 (tabelul 175).

Tabelul 175. **Numerele de transport ale unor ioni**

	Cl^-	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Ca^+
n_c^A	—	0,820	0,274	0,366	0,482	0,485
n_c^R	—	0,844	0,304	0,383	0,495	0,491
x	—	0,24	1,5	0,76	0,60	0,53
	(0)	0,3	4,7	2,0	1,3	0,7
	(4)	1,0	14	8,4	5,4	4,7
	(9)	2,0	25,3	16,6	10,5	9,9

Aceste cifre arată că viteza cationilor crește de la Li^+ la Cs^+. Acest fapt pare în contradicție cu razele ionice determinate prin raze X care cresc de la Li^+ la Cs^+. Rațional ar fi ca ionul cu volumul cel mai mic (Li^+) să aibă viteza de migrare cea mai mare și Cs^+ cea mai mică. Numerele de transport respective arată că în soluție ionul hidratat de litiu are volumul cel mai mare. El creează în jurul său un cîmp foarte puternic datorită volumului său mic și atrage un număr de molecule mai mare. Gradul de hidratare *x* variază în raport invers cu volumul. Deci ionul de litiu transportă mai multă apă decît cel de sodiu; și aceasta mai mult decît cel de potasiu iar acesta mai mult decît cel de cesiu. Anionii avînd volume atomice mari sînt mai puțin hidratați decît cationii. Există numere de transport anormale. Astfel, în soluție diluată de CdI_2 ionii Cd^{2+} și I^- conduc curentul În soluție concentrată apar autocomplecși. Ionii $[CdI_4]^{2-}$ și Cd^{2+} conduc curentul. Deci jumătate din cantitatea de cadmiu merge spre anod. Viteza ionilor $[CdI_4]^{2-}$ este mult mai mare decît a ionilor Cd^{2+}, deci numărul de transport al cationului devine negativ. Electrolizînd o soluție de tetracianocuprat (II) de potasiu se trage concluzia că concentrația cuprului crește în jurul anodului, ceea ce arată că ionul de cupru este conținut într-un ion complex negativ.

Calculul mobilității din numere de transport. Se cunoaște relația dintre numerele de transport și mobilitatea ionilor:

$$\frac{u_c}{u_a} = \frac{n_c}{n_a} \tag{27}$$

de unde:

$$u_c = \frac{u_a(1 - n_a)}{n_a} \tag{28}$$

Deci dacă se cunoaște mobilitatea unui ion dintr-un electrolit și numărul său de transport se poate calcula mobilitatea celuilalt ion. Mobilitatea ionului de argint din tabelul 174 este $5 \cdot 416 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Numărul său de transport este 0,521. Cu aceste date mobilitatea ionului NO_3^- este: $u_a = u_c \dfrac{1 - n_c}{n_c} = 5{,}89 \cdot 10^{-4} \cdot cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ELECTROLIȚILOR

Conductorii de ordinul doi sau electroliții, conductorii ionici, transportă curentul electric prin intermediul ionilor adică cu transport de materie. Sînt conductori ionici sărurile și bazele în stare solidă, topită și dizolvată precum și soluțiile acizilor. În majoritatea cazurilor la conductibilitate participă ambii ioni (conductibilitate dipolară).

Conductorii electrolitici verifică legea lui G. S. Ohm puțin modificată în unele cazuri. Conductibilitatea lor crește cu temperatura. Unele substanțe conduc ca un electrolit într-un interval de temperatură și ca un conductor în altul.

Trecerea curentului printr-un conductor depinde și de rezistența sa. Rezistența unui conductor depinde de natura și de forma sa. Este necesar deci să se adopte o formă standard căreia i se măsoară rezistența. Cantitatea de electroni care trece printr-un conductor în unitatea de timp (intensitatea curentului) nu depinde numai de presiunea electronilor (forța electromotoare) ci și de ușurința cu care poate fi străbătut conductorul deci de rezistența sa.

Se definește *rezistența specifică* ρ a unei substanțe solide sau soluții, ca rezistența în ohmi a unui cub cu latura de 1 cm din solidul sau soluția respectivă, cînd pe două fețe opuse se aplică o tensiune de 1 V. Rezistența unui conductor este direct proporțională cu lungimea sa și invers proporțională cu secțiunea:

$$R = \rho \frac{1}{s} \qquad (29)$$

Coeficientul de proporționalitate ρ caracteristic pentru materialul respectiv a căpătat numele de *rezistivitate* sau *rezistență specifică*. El este egal cu rezistența în ohmi a unui conductor lung de 1 cm cu secțiunea de 1 cm², adică a unui cub cu latura de 1 cm. Dimensiunile lui ρ sînt $[\rho] = [R]\frac{L^2}{L} = [R]\,L$. Rezistivitățile se exprimă deci în ohmi centimetru. Inversul rezistivității $\gamma = \frac{1}{\rho}$, se numește *conductivitate* sau *conductibilitate*

Tabelul 176. **Rezistențe și conductibilități specifice la 18 °C**

Substanța	ρ, $\Omega \cdot cm$	γ, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Clasa
Argint 99,9%	$1{,}660 \cdot 10^{-6}$	$602 \cdot 10^{3}$	Conductori electronici sau metalici sau de ordinul I
Cupru	$1{,}692 \cdot 10^{-6}$	$526 \cdot 10^{3}$	
Aur	$2{,}440 \cdot 10^{-6}$	$409 \cdot 10^{3}$	
Aluminiu	$2{,}630 \cdot 10^{-6}$	$379 \cdot 10^{3}$	
Platină	$10{,}000 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{3}$	
Bismut	$119{,}000 \cdot 10^{-6}$	$8{,}4 \cdot 10^{3}$	
Cărbune retortă	$5000{,}000 \cdot 10^{-6}$	$0{,}2 \cdot 10^{3}$	
NaCl topită	0,700	3,73	Conductori electrolitici sau de ordinul II
H_2SO_4 1N	2,500	0,4	
KOH 1N	5,000	0,2	
KCl 1N	10,000	0,1	
H_2O perfect pură	$2{,}500 \cdot 10^{7}$	$\sim 4 \cdot 10^{-8}$	Izolatori
Sticlă	$5{,}000 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	
Sulf	$4{,}000 \cdot 10^{15}$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$	

specifică. Inversa rezistenţei se numeşte *conductanţă* şi se măsoară în siemenşi. Conductibilitatea specifică are dimensiunile $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Se observă din tabelul 176 deosebiri foarte mari între conductibilităţile celor trei clase de conductori.

Măsurarea conductibilităţii specifice. Conductibilitatea specifică se măsoară prin metoda F. W. Kohlrausch (1868). Montajul respectiv este o modificare a punţii lui C. Wheatstone folosită la determinarea rezistivităţii conductorilor metalici. Deosebirea constă în înlocuirea curentului electric cu o sursă de curent alternativ pentru a evita descompunerea soluţiei prin electroliză şi polarizarea electrozilor. În acelaşi timp ca instrument de zero se foloseşte în locul galvanometrului un receptor telefonic *1* în cazul folosirii curentului alternativ. Se poate lucra cu o bobină de inducţie *2* alimentată de un acumulator, *3* sau un generator de ton. Se obţine un curent alternativ într-o cască cu rezistenţă de 10—30 Ω, în care se aude un ton ascuţit (fig. 308). Metoda compară rezistenţa *X* a unei soluţii de studiat aflată în celula *X* de conductibilitate cu o rezistenţă *R* cunoscută. Firul de rezistenţă calibrat *AB* lung de circa 1 m, de-a lungul căruia se poate deplasa cursorul *D*, constituie un conductor de reglaj. Rezistenţa *R* cunoscută trebuie să aibă cam acelaşi ordin de mărime ca rezistenţa *X* de măsurat, altfel nu se poate echilibra puntea. Intensitatea tonului variază prin deplasarea contactului *D* pe firul *AB* trecînd printr-un minim sau dispărînd în momentul în care echilibrarea punţii este perfectă. În acest moment punctele *D* şi *C* se găsesc la acelaşi potenţial şi sînt valabile legile lui G. R. Kirchhoff adică :

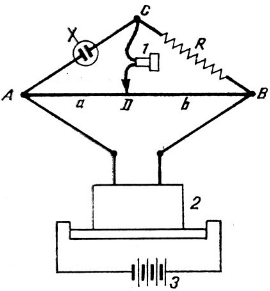


Fig. 308

$$aR = bX \qquad (30)$$

sau

$$\frac{X}{R} = \frac{a}{b} \text{ de unde } X = \frac{aR}{b} \qquad (31)$$

Rezistenţa *R* este alcătuită dintr-o cutie de rezistenţe de 11100 Ω, cu ajutorul căreia se poate introduce în circuit în poziţia *R* o rezistenţă necesară echilibrării punţii. Rezistenţa *X* a celulei este direct proporţională cu distanţa *l* între electrozi, invers proporţională cu suprafaţa *s* a electrozilor şi cu conductibilitatea specifică γ a soluţiei. Deci :

$$X = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{s} \qquad (32)$$

de unde

$$\gamma = \frac{1}{X} \cdot \frac{l}{s} \tag{33}$$

sau cu relaţia (31) se poate scrie:

$$\gamma = \frac{1}{s} \cdot \frac{b}{aR} \; \Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1} \tag{34}$$

Raportul l/s poartă numele de *constanta celulei*. Se determină la începutul măsurătorilor cînd electrozii celulei au forme, dimensiuni şi distanţe dintre ei neregulate prin introducerea în celulă a unei soluţii de electrolit de concentraţie cunoscută şi a cărei valoare γ la temperatura de lucru este cunoscută. Măsurînd pe R şi raportul b/a, cunoscînd pe γ se calculează constanta celulei l/s. În cazul celulelor cu dimensiuni şi distanţe între electrozi regulate şi cunoscute, raportul l/s se poate calcula. Pentru scopurile de mai sus se foloseşte o soluţie de KCl 1N.

Celulele de conductibilitate au diferite forme. Unele sînt astfel construite încît să se poată introduce un termometru în ele. Electrozii de forme şi dimensiuni diferite sînt în majoritate din platină, a căror poziţie nu trebuie să varieze. Conductibilitatea specifică creşte cînd creşte temperatura (tabelul 177), variază cu concentraţia (trece printr-o valoare maximă), cu dizolvantul, cu viscozitatea acestuia etc. Conductibilitatea specifică a electroliţilor slabi variază foarte mult.

Tabelul 177. **Variaţia conductibilităţii specifice a soluţiei de KCl cu concentraţia şi temperatura**

t,°C	c = 1 mol	c = 10^{-1} mol	c = 10^{-2} mol
15	$0{,}9252 \cdot 10^{-1}$	$1{,}048 \cdot 10^{-2}$	$1{,}147 \cdot 10^{-3}$
18	$0{,}9822 \cdot 10^{-1}$	$1{,}119 \cdot 10^{-2}$	$1{,}225 \cdot 10^{-3}$
20	$1{,}0207 \cdot 10^{-1}$	$1{,}167 \cdot 10^{-2}$	$1{,}278 \cdot 10^{-3}$
25	$1{,}1180 \cdot 10^{-1}$	$1{,}288 \cdot 10^{-2}$	$1{,}413 \cdot 10^{-3}$

Conductibilitate echivalentă. Conductibilitatea specifică a soluţiilor de electroliţi variind cu temperatura este necesar să se fixeze o temperatură constantă la care să se facă măsurătorile (18°C) spre a se obţine date comparabile. La concentraţii mici, conductibilitatea este mică, deoarece numărul de ioni pe cm^3 este mic, chiar dacă disocierea este mare. Crescînd concentraţia, creşte numărul de ioni pe cm^3, deci creşte conductibilitatea specifică. În soluţii concentrate disocierea scade şi aceasta împreună cu alte cauze duce la scăderea conductibilităţii specifice.

Pentru a se compara între ele conductibilităţile soluţiilor de electroliţi este necesar să fie exprimate printr-o mărime independentă de

concentrație. F. W. Kohlrausch (1876) a raportat conductibilitatea specifică a unui electrolit la numărul de echivalenți gram, obținînd conductibilitatea echivalentă la diluția v:

$$\Lambda_v = \gamma v = \frac{\gamma}{c} = \frac{\text{conductibilitatea la concentrația } c}{\text{val în } 1\,\text{cm}^3 \text{ electrolit}} \qquad (35)$$

în care v este volumul soluției în cm³ care conține 1 val de electrolit cercetat, iar c este concentrația soluției exprimată în echivalenți gram conținuți în 1 cm³. Relația (35) arată că se înțelege prin conductibilitate echivalentă, conductibilitatea întregii soluții care conține un echivalent în v cm³ apă. Dimensiunile conductibilității echivalente sînt:

$$[\Lambda_v] = \frac{[\gamma]}{[c]} = \frac{[\gamma]}{[1/v]} = \frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{1/\text{cm}^3} = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^3 = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \qquad (36)$$

Se mai poate defini Λ_v ca reprezentînd cantitatea de electricitate transportată într-o secundă de toți ionii activi ai unui echivalent gram de electrolit dizolvat în v cm³ sub tensiunea de un volt pe centimetru. În acest sens este normal ca $\Lambda_v = \gamma v$. Conductibilitatea specifică scade cu diluția. Conductibilitatea echivalentă ar trebui să nu varieze cu concentrația la o temperatură constantă. Conductibilitatea echivalentă crește cu diluția, tinzînd către o valoare constantă la diluție infinită (tabelul 178). Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită se notează cu Λ_∞.

Tabelul 178. **Conductibilități specifice și echivalente ale soluției de KCl la 18 °C**

Concentrația val/l	Diluția v, cm³	Conductibilitatea specifică γ, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Conductibilitatea echivalentă $\lambda_v = \gamma \cdot v$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$	$f_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
1	$1 \cdot 10^3$	0,09824	98,24	0,755
0,5	$2 \cdot 10^3$	0,05100	102,0	0,784
0,1	$10 \cdot 10^3$	0,01120	112,0	0,861
0,02	$50 \cdot 10^3$	0,002395	119,8	0,921
0,01	$1 \cdot 10^5$	0,001220	122,0	0,938
0,0001	$1 \cdot 10^7$	0,00001291	129,1	0,992
0	—	—	130,1 (Λ_∞)	1,000

Aceasta este o mărime caracteristică fiecărui electrolit și exprimă puterea conductoare a unui echivalent gram de electrolit complet ionizat la diluție infinită sau concentrație zero. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită Λ_∞ se poate determina experimental, extrapolînd pentru concentrația zero valorile experimentale ale lui Λ_v reprezentate grafic pentru o serie de soluții de concentrație din ce în ce mai mică.

Legea migrației independente a ionilor. Diferențele dintre conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru două substanțe cu anioni

comuni sînt independente de cationii respectivi și diferențele între conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru două substanțe cu cationi comuni sînt aceleași, independent de anionii respectivi (tabelul 179). Deci valoarea conductibilității la diluție infinită este o proprietate

Tabelul 179. **Conductibilități echivalente la 18 °C, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$**

Substanța	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
F^-	361,10	80,00	90,10	111,20	111,00
Cl^-	380,00	98,90	109,00	130,10	129,90
Br^-	381,50	100,40	110,50	131,60	131,40
I^-	381,00	99,90	110,00	131,10	130,90
HO^-	—	207,40	217,50	238,60	238,40
NO_3^-	421,26	95,18	105,32	126,50	144,84
ClO_4^-	417,82	104,69	118,19	141,52	141,40

aditivă (tabelul 180). Pe baza acestor date, F. W. K o h l r a u s c h (1876) a enunțat legea următoare: conductibilitatea echivalentă la diluție infinită a unei substanțe este suma a doi termeni, care la temperatură

Tabelul 180. **Diferența între conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru perechi de ioni**

Electrolitul	λ^1_∞, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	Electrolitul	λ^2_∞, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	$\lambda^1_\infty - \lambda^2_\infty$ $\Omega^{-1}\cdot cm^2$
KCl	130,10	NaCl	108,99	21,11
KNO_3	126,50	$NaNO_3$	105,33	21,77
K_2SO_4	133,00	Na_2SO_4	111,90	21,10
LiCl	98,99	$LiNO_3$	95,18	3,70
NaCl	108,99	$NaNO_3$	105,32	3,67
KCl	130,10	KNO_3	126,50	3,60

constantă și pentru același dizolvant, unul este caracteristic anionului și celălalt cationului:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_a + \Lambda_c \tag{37}$$

unde Λ_a și Λ_c se numesc conductibilități echivalente ionice (a anionului și a cationului respectiv), sau mobilități relative.

Se consideră mobilitățile u_a și u_c ale unui electrolit binar monovalent *AC*. Cantitatea de electricitate purtată de un echivalent gram de cationi cu mobilitatea u_c într-o secundă, este $u_c F$ și de un echivalent gram de anioni cu mobilitatea u_a într-o secundă este $u_a F$. Deoarece conductibilitatea echivalentă la diluție infinită este cantitatea de electrici-

tate purtată de toţi ionii într-o secundă la un gradient de potenţial de un volt pe centimetru se poate scrie:

$$\Lambda_\infty = u_a F + u_c F = F(u_a + u_c) \tag{38}$$

Din această relaţie se obţine:

$$u_a F = \Lambda_{a,\infty} \tag{39}$$

şi

$$u_c F = \Lambda_{c,\infty} \tag{40}$$

unde $\Lambda_{a,\infty}$ şi $\Lambda_{c,\infty}$ se numesc conductibilităţi ionice la diluţie infinită (tabelul 181) sau mobilităţi relative ionice la diluţie infinită. Pe baza legii de mai sus se pot explica regularităţile din tabelul 180.

Tabelul 181. **Conductibilităţi echivalente ionice**

Cationi	Λ_c, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$		Anioni	Λ_a, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	
	18°C	25°C		18°C	25°C
H^+	3,5	349,82	HO^-	174,0	198,50
Li^+	33,4	38,70	Cl^-	65,6	76,34
Na^+	43,5	50,11	Br^-	67,0	78,40
K^+	64,6	73,52	I^-	66,5	76,90
NH_4^+	64,0	73,70	NO_3^-	61,7	71,44
Ag^+	54,3	61,92	$1/2\ SO_4^{2-}$	68,0	79,80
$1/2\ Fe^{2+}$	44,5	53,50	$1/2\ CO_3^{2-}$	60,0	71,00
$1/3\ Fe^{3+}$	61,0	68,00	ClO_4^-	—	68,00
$1/3\ [Co(NH_3)_6]^{3+}$	—	102,30	$1/3\ [Fe(CN)_6]^{3-}$	—	101,00
$1/3\ Al^{3+}$	—	54,00	CH_3COO^-	35,0	40,90

Ţinînd seama de relaţia între numerele de transport şi mobilităţi, se poate deduce:

$$u_a = \frac{\Lambda_{a\infty}}{F} \text{ şi } u_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{F} \tag{41}$$

cu care:

$$n_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{\Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}} = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{\Lambda_\infty} \text{ şi } n_a = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}} = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_\infty} \tag{42}$$

de unde:

$$\Lambda_{c,\infty} = n_c \Lambda_\infty \text{ şi } \Lambda_{a,\infty} = n_a \Lambda_\infty \tag{43}$$

Relaţiile (39, 40) combinate cu (42) permit să se scrie:

$$\frac{u_a}{u_c} = \frac{n_c}{n_a} = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_{c,\infty}} \tag{44}$$

Aplicaţii ale conductibilităţii echivalente. În primul rînd se pot calcula conductibilităţile ionice la diluţie infinită cu ajutorul numerelor de transport. Astfel, $\Lambda_{c,\infty} = n_c \Lambda_\infty$, iar din relaţia (42) se poate scrie: $\Lambda_{a,\infty} = n_a \Lambda_\infty = (1-n_c)\Lambda_\infty$. Pentru $AgNO_3$ s-a găsit $n_c = 0,521$ şi Λ_∞ determinat experimental este 133,32 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$. Rezultă în acest fel $\Lambda_{a,\infty} = (1-0,521) \cdot 133,32 = 0,479 \cdot 133,32 = 63,50\ \Omega^{-1}.\ cm^2$.

Ţinînd seama de legea lui F. W. Kohlrausch (37) se pot calcula conductibilităţile la diluţie infinită ale unor substanţe. Pentru NaCl la 18° C:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty} = 43,5 + 65,5 = 109,0\ \ \Omega^{-1} \cdot cm^2$$

Conductibilităţile echivalente la diluţie infinită pentru electroliţii slabi nu pot fi determinate prin extrapolare. Pentru acest motiv conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită se calculează la aceşti electroliţi pe două căi: a) Prin însumarea directă a valorilor conductibilităţii echivalente ionice la diluţie infinită. b) A doua cale constă în folosirea valorilor conductibilităţii echivalente la diluţie infinită pentru electroliţii tari, însumîndu-le în mod convenabil. Pentru NH_4OH la 25°C se poate scrie:

$$\Lambda_{\infty(NH_4OH)} = \Lambda_{\infty(NaOH)} + \Lambda_{\infty(NH_4Cl)} - \Lambda_{\infty(NaCl)} = \Lambda_{\infty(OH^+)} + \Lambda_{\infty(Cl^-)} + \Lambda_{\infty(Na^+)} +$$
$$+ \Lambda_{\infty(Cl^-)} + \Lambda_{\infty(NH_4^+)} - \Lambda_{\infty(Cl^-)} = 198,5 + 50,1 + 76,3 + 73,7 - 50,1 - 76,3 =$$
$$= 198,5 + 73,7 = 272,2\ \ \Omega^{-1} \cdot cm^2$$

Ionii divalenţi şi trivalenţi transportă de două şi de trei ori mai multă electricitate decît ionii monovalenţi. Valorile date pentru $\Lambda_{a,\infty}$, şi $\Lambda_{c,\infty}$ corespund unei singure sarcini sau cu alte cuvinte concentraţiile considerate se referă la un echivalent, nu la un ion-gram (v. tabelul 181).

Determinarea solubilităţii din conductibilităţile ionice. Solubilitatea unei săruri foarte greu solubile notată cu S (respectiv concentraţia), este legată de conductibilitatea specifică şi echivalentă prin relaţia:

$$\Lambda = 1000\ \gamma/S \tag{45}$$

unde S este dat în echivalent gram la litru (val/l). Diluţia fiind înaintată se poate scrie $\Lambda = \Lambda_\infty$.

Pentru un compus binar AC solubilitatea devine:

$$S = \frac{1000\ \gamma}{\Lambda_{A,\infty} + \Lambda_{C,\infty}} \tag{46}$$

unde $\Lambda_{A,\infty}$ şi $\Lambda_{C,\infty}$ sînt conductibilităţile ionice la diluţie infinită. Pentru AgCl în soluţie saturată la 25°C se cunoaşte $\gamma_{NaCl} = 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, din care se scade $\gamma_{H_2O} = 1,60 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ şi se obţine γ_{AgCl}(reală) $= 1,81 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

$$\Lambda_{\infty(AgCl)} = \Lambda_{Ag^+,\infty} + \Lambda_{Cl^-,\infty} = 61,92 + 76,34 = 183,3\ \ \Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

Din relația de mai sus se obține la 25°C :

$$S = \frac{1000 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{-6}}{138{,}3} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \text{ val/l.}$$

F. W. Kohlrausch printr-un raționament analog a stabilit produsul ionic al apei : $P_{H_2O} = (1{,}008 \cdot 10^{-14}$ la 25°C). Din conductibilitate se poate determina constanta de hidroliză.

Determinarea mobilității ionilor din conductibilitățile ionice la diluție infinită. Se consideră o celulă cubică cu fețe opuse (anodul și catodul) de 1 cm² care se introduce într-un circuit de electroliză, astfel încît în celulă să se obțină un volt pe centimetru liniar. Se admite că se realizează electroliza unei săruri binare AC. Mobilitatea anionului se notează cu u_a și a cationului cu u_c. În aceste condiții mobilitățile sînt egale cu vitezele absolute. Rezultă că într-o secundă se vor descărca toți ionii care se găsesc la distanțele u_a de anod și u_c de catod. Concentrația soluției fiind c val/cm³ înseamnă că într-o secundă se descarcă pe electrozi $c(u_a + u_c)$ val. Deoarece un echivalent transportă un faraday (96500 C) cantitatea de electricitate transportată într-o secundă este $96500 \cdot c(u_a + u_c)$ C. Deci se poate scrie relația :

$$\gamma = 96\,500 \quad c(u_a + u_c) \tag{47}$$

sau

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c} = 95\,500\ (u_a + u_c) \tag{48}$$

La diluție infinită :

$$\Lambda = \Lambda_\infty = \Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}$$

de unde :

$$u_a = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{96\,500} \tag{49}$$

și

$$u_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{96\,500}. \tag{50}$$

Relațiile (49) și (50) servesc la determinarea mobilităților ionilor. Aceste mobilități sînt valabile pentru o diluție infinită. Aceste valori sînt de fapt și viteze absolute ale ionilor respectivi. Viteza ionului de hidrogen este de circa zece ori mai mare decît a altor ioni (tabelul 182).

Influența dizolvantului asupra conductibilității. Th. von Grotthus (1805) a admis că sub acțiunea diferenței de potențial dintre electrozi, moleculele se orientează cu partea lor pozitivă îndreptată spre electrodul negativ și invers. După aceea,

moleculele se rup și părțile libere se unesc cu părțile moleculelor vecine formînd noi molecule, cu excepția celor de la electrozi care își pierd sarcina în contact cu suprafața lor. În etapa a treia, moleculele se rotesc cu 180° și procesul reîncepe. R. Clausius (1857) a admis prima dată

Tabelul 182. **Vitezele absolute ale unor ioni la 18 °C și diluție infinită**

Cationi	v, cm/s	Anioni	v, cm/s
H^+	$32{,}4 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$18{,}02 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$3{,}44 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4{,}56 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$6{,}97 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6{,}65 \cdot 10^{-4}$	I^-	$6{,}85 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$6{,}68 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6{,}38 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$	MnO_4^-	$5{,}53 \cdot 10^{-4}$
$1/2\ Ba^{2+}$	$5{,}69 \cdot 10^{-4}$	$1/2\ SO_4^{2-}$	$7{,}64 \cdot 10^{-4}$

că o parte mică din molecule se disociază. Apoi S. Arrhenius (1888) a elaborat teoria disociației electrolitice. Electroliții dizolvați în apă au calități speciale. Conduc curentul electric, dau reacții pe care în alți dizolvanți nu le dau. Apa are o constantă dielectrică mare (tabelul 183) o putere ionizantă mare. Aceasta decurge din coeficienții de conductibilitate (v. p. 751) mari măsurați pentru soluții apoase de electroliți în raport cu alte soluții. Constanta dielectrică ε este definită în fizică prin relația:

Tabelul 183. **Constantele dielectrice ale unor substanțe**

Substanța	ε
Azot	1,00059
Hexan	1,908
Benzen	2,3
Sulfură de carbon	2,64
Eter	4,265
Alcool etilic	23,8
Apă	81,7
Acid cianhidric	96,0
Nitrobenzen	34,89
Acid formic	58,5

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} \qquad (51)$$

unde C_0 și E_0 sînt capacitatea și cîmpul unui condensator în aer iar C și E aceleași mărimi cînd între plăci se găsește un mediu dielectric cu constantă ε.

Forța de atracție dintre două sarcini e_1 și e_2 la distanța r ce depinde de constanta dielectrică a mediului, este dată de legea lui Ch. A. de Coulomb (1785):

$$F = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2} \qquad (52)$$

Relația (52) arată că forța de atracție este mică atunci cînd constanta dielectrică este mare. Combinațiile ionice se disociază ușor în apă, cu

constanta dielectrică mare. Prin dizolvarea acestora în apă, scade forța de atracție dintre ioni de circa 80 de ori, ceea ce le mărește posibilitatea de mișcare și deci de participare la conductibilitatea electrică. Gradul de disociere al unui electrolit crește cu cît crește constanta dielectrică (W. Nernst și J. J. Thomson—1893) (tabelul 184). P. Walden (1906) a ilustrat această observație prin măsurarea gradului de disociere al iodurii de tetrametilamoniu în diferiți dizolvanți.

Tabelul 184. **Constanta dielectrică și gradul de disociere al unor dizolvanți**

Dizolvant	ε	α
Aldehidă salicilică	13,90	0,34
Aldehidă benzoică	18,00	0,51
Acetonă	21,40	0,50
Alcool etilic	23,80	0,54
Nitrobenzen	34,89	0,71
Apă	81,70	0,91

Un rol hotărîtor îl are hidratarea ionilor. Astfel se explică faptul că HCN cu constantă dielectrică mai mare decît apa nu este un dizolvant bun. După H. Müller (1933), comportarea unui electrolit într-un dizolvant este determinată de tendințele de asociere a particulelor și de solvatare. Pentru ruperea unei molecule de KCl în ioni, este necesară o energie de 106 kcal/mol. Agitația termică nu poate furniza această energie și nici scăderea atracției între particule nu este suficientă ca explicație. Dizolvarea este o dovadă că are loc un proces, în care se degajă energie. Cea mai mare cantitate de energie necesară procesului disocierii provine din energia de hidratare. Fenomenul de hidratare nu se datorește unor forțe chimice propriu-zise și nu corespunde unui raport stoechiometric, ci se datorește acțiunii electrostatice pe care o exercită sarcina unui ion asupra moleculelor polare de dizolvant.

Hidratarea poate fi și un fenomen chimic. Astfel, ionul de hidrogen se combină cu o moleculă de apă rezultînd ionul de hidroniu H_3O^+. Căldura de hidratare a ionului H^+ (—264 kcal/mol) este foarte mare în raport cu a altor ioni. În aceste cazuri, ca și în cazul complecșilor, moleculele de apă din sfera interioară sînt purtate de ioni. Cele din sfera exterioară (hidratarea fizică) sînt mai mult sau mai puțin antrenate după ioni în cîmpul electric. Interacțiunea dintre ioni și moleculele de apă se explică pe baza forțelor ion-dipol.

Mobilitatea foarte mare a ionilor de hidrogen se explică printr-un mecanism prin schimb de protoni, de tip Th. von Grotthus. Ionii H_3O^+ cedează un proton moleculei vecine în direcția cîmpului, ionul H_3O^+ nou format cedează un proton celeilalte molecule de apă în direcția cîmpului etc.

Aminele terțiare conduc bine curentul în dioxid de sulf. Fenomenul se explică printr-un transfer de sarcină :

$$R_3N + SO_2 \rightleftarrows R_3N : SO_2 \rightleftarrows R_3N^{2+} + SO_2^{2-}$$

În fosgen, clorura de aluminiu este disociată. Disocierea se explică printr-un proces de transfer de ioni de clor:

$$2\,AlCl_3 + COCl_2 \rightleftarrows 2\,AlCl_4^- + CO^{2+}$$

Influența viscozității asupra conductibilității. Coeficientul de temperatură al conductibilității ionice la diluție infinită este aproximativ egal în valoare absolută cu coeficientul negativ al viscozității mediului. Deci produsul între conductibilitatea echivalentă ionică la diluție infinită $\Lambda_{i,\infty}$ și viscozitatea η_0 a dizolvantului trebuie să fie constant la diferite temperaturi:

$$\Lambda_{i,\infty}\eta_0 \simeq \text{const.} \tag{53}$$

Aceasta este regula P. Walden-L. Pissarjewski.

Titrarea conductometrică. În timpul titrării unui acid tare cu o bază tare și invers, ionii de hidrogen cu mobilitate mare sînt înlocuiți cu ionii metalici ai bazei care au o mobilitate mult mai mică:

$$H^+ + A^- + B^+ + OH^- = H_2O + A^- + B^+$$

Conductibilitatea soluției scade (fig. 309, curba *I*) pînă la echivalență. Din acest punct, apar ionii OH^- în exces, cu mobilitate mare și conductibilitatea soluției crește.

În timpul titrării unui acid slab cu o bază tare și invers, curba conductibilității crește continuu fiindcă în locul acidului slab disociat se formează o sare. De la punctul de echivalență în sus conductibilitatea crește și mai puternic din cauza mobilității ionilor OH^- (fig. 309, curba *II*).

În cazul titrării unui acid slab cu o bază slabă și invers (fig. 310, curba *III*), conductibilitatea crește continuu ajungînd la un palier cu o curbură mai mult sau mai puțin netă la echivalență, ceea ce reflectă o disociere treptată. Se pot titra simultan un acid tare în prezența unui acid slab sau bază tare în prezența unei baze slabe, cu o bază tare, respectiv un acid tare (fig. 309, curba *IV*). În acest caz sînt două puncte de echivalență.

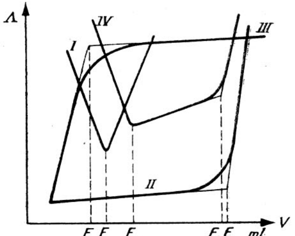


Fig. 309

În toate aceste titrări, punctul de echivalență se află ducînd tangente la cele două ramuri și punctul lor de intersecție este punctul de echivalență. Se titrează cu soluții concentrate, altfel trebuie făcută o corecție de volum. Se lucrează în curent alternativ pentru a evita depunerile la electrozi. Se lucrează la temperatură constantă.

Este necesar ca solubilitatea compuşilor ce se formează să fie mică, să nu fie disociaţi, să se formeze rapid şi să aibă o compoziţie bine determinată.

Metoda conductometrică se foloseşte pentru a determina punctul de echivalenţă, mai ales în soluţii colorate sau tulburi.

Există un paralelism între mărimea conductibilităţii şi numărul de ioni. Se poate face corelaţia între aceasta şi compoziţia cea mai probabilă. Neelectroliţii au conductibilitate foarte mică. O sare binară, are o conductibilitate molară de circa $100\,\Omega^{-1}\cdot cm^2$, una cu trei ioni circa 300, cu patru, 400 şi cu cinci $500\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$.

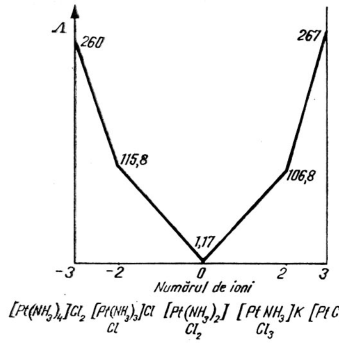


Fig. 310

Seria de compuşi complecşi ai platinei daţi în fig. 310 prezintă o variaţie a conductibilităţii echivalente. Rezultă că compusul $Pt(NH_3)_2Cl_2$ trebuie formulat $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ceea ce în teoria coordinaţiei înseamnă că nu este electrolit. A. Werner şi A. Miolati (1894) au folosit metoda conductibilităţii la stabilirea compoziţiei compuşilor respectivi.

Coeficientul de conductibilitate. Pentru o clasă de electroliţi conductibilitatea echivalentă este mare şi creşte puţin cu scăderea concentraţiei; pentru altă clasă de electroliţi, conductibilitatea echivalentă în soluţii concentrate este mică şi creşte mult cu scăderea concentraţiei. Primii electroliţi au fost numiţi electroliţi tari şi cei de al doilea tip, electroliţi slabi.

Cauzele principale ale acestei comportări sînt variaţia mobilităţii ionilor şi variaţia gradului de disociere al electroliţilor, care determină variaţia conductibilităţii cu concentraţia. Pentru un echivalent-gram de electrolit la diluţie extremă, admiţînd o disociere totală, cantitatea de curent transportată la electrozi într-o secundă, sub un volt pe centimetru este egală cu conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită:

$$\Lambda_\infty = Fu_a + Fu_c = F(u_a + u_c) \qquad (54)$$

Dacă gradul de disociere este α înseamnă că vor fi numai α echivalenţi-gram cationi şi α echivalenţi-gram anioni care conduc curentul. Admiţînd vitezele absolute ale ionilor, la diluţia electrolitului, egale cu cele de la diluţie infinită se poate scrie pentru cantitatea de electricitate transportată într-o secundă, sub o tensiune de un volt pe centimetru:

$$\Lambda_v = F\alpha u_{a,\infty} + F\alpha u_{c,\infty} = F\alpha\ (u_{a,\infty} + u_{c,\infty}) \qquad (55)$$

Împărțind cele două expresii (55) și (54) se obține:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \tag{56}$$

Acest raport a fost considerat de S. Arrhenius drept gradul de disociere al unui electrolit slab în soluție diluată. Cu ajutorul lui a calculat coeficientul i al lui J. H. van't Hoff.

În cazul electroliților tari variația conductibilității echivalente nu se poate explica prin disociere, deoarece aceștia sînt total disociați în soluție. În acest caz se poate ține seama de mobilitățile ionice. Relația între conductibilitatea ionică la diluție infinită și la un volum oarecare este:

$$\Lambda_c = f_c \Lambda_{c,\infty} \text{ și } \Lambda_a = f_c \Lambda_{a,\infty} \tag{57}$$

Cu aceste relații conductibilitatea echivalentă devine:

$$\Lambda = f_c\,(\Lambda_{c,\infty} + \Lambda_{a,\infty}) = f_c \Lambda_\infty \tag{58}$$

sau

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = f_c \tag{59}$$

unde f_c poartă numele de *coeficient* sau *factor de conductibilitate*. Pentru electroliții de tărie mijlocie se ține seama de gradul de disociere α:

$$\Lambda = \alpha f_c \Lambda_\infty \tag{60}$$

În cazul electroliților tari $\alpha = 1$, iar în cazul celor slabi $f_c = 1$.
Raportul (59) are semnificația unei fracțiuni din numărul total de ioni care contribuie în mod efectiv la transportul curentului în condițiile de concentrație și temperatură a experienței.

Se observă că Λ_c (c = concentrație) pentru electroliții tari se apropie mult de Λ_∞ pe cînd pentru electroliții slabi Λ_c diferă mult de Λ_∞ și deci este greu de stabilit prin extrapolare (tabelul 185).

Tabelul 185. **Conductibilitatea echivalentă și gradul de disociere în funcție de concentrație**

Concentrația mol/l	Electroliți tari				Electroliți slabi			
	KCl		NH_4Cl		NH_4OH		CH_3COOH	
	Λ_c $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	α
0 (Λ_∞)	130,1	1,000	129,9	1,000	238,40	1,000	350,00	1,000
0,0001	129,1	0,995	129,2	0,990	66,00	0,270	107,00	0,310
0,001	127,3	0,978	127,3	0,985	28,00	0,130	41,00	0,110
0,01	122,4	0,940	122,1	0,945	9,60	0,040	14,30	0,040
0,1	112,0	0,860	110,7	0,855	3,80	0,016	4,60	0,014
1	98,3	0,750	97,0	0,750	0,89	0,004	1,32	0,003

Se conturează două clase de electroliţi : electroliţi tari şi electroliţi slabi. Electroliţi tari sînt toate sărurile chiar cele care provin de la acizi slabi sau baze slabe. Fac excepţie unele săruri cum ar fi cele de mercur $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$. Bazele puternice şi acizii minerali în soluţie apoasă sînt electroliţi tari. Electroliţii slabi sînt acizii anorganici, HCN, H_2S, H_2CO_3, H_3BO_3 bazele anorganice NH_3, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ şi bazele organice care derivă de la amoniac, aminele etc.

Legea diluţiei aplicată la electroliţi. Teoria lui S. Arrhenius nu explică abaterile de la legea diluţiei, la baza căreia stă fenomenul de disociaţie. Legea diluţiei arată că există o clasă de electroliţi (puternici) la care ideile lui S. Arrhenius nu se aplică. Se consideră echilibrul :

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \tag{61}$$

Se admite că gradul de disociere este α şi că se lucrează cu o moleculă-gram de electrolit AC. La echilibru vor fi α ioni-gram de cationi şi α ioni-gram de anioni şi au mai rămas $1 - \alpha$ molecule-gram de electrolit nedisociat. Aplicînd legea maselor echilibrului (61) se obţine :

$$K_c = \frac{[A^-]\ [C^+]}{[AC]} = \frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{(1-\alpha)}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{62}$$

Ţinînd seama de relaţia $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ se obţine o altă formă a legii lui W. Ostwald (1888) :

$$K_c = \frac{\Lambda_v^2 \cdot c}{\Lambda_{\infty,v}\Lambda_\infty - \Lambda_v)} \tag{63}$$

Cînd gradul de disociere α este mic (acid slab, concentraţie mare) se poate neglija valoarea lui α faţă de unitate şi se obţine :

$$K_c = \alpha^2 \cdot c \text{ sau } \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \tag{64}$$

Această relaţie este valabilă pentru acizii cu constanta de disociere $K_c = 10^{-4} - 10^{-5}$ şi concentraţii mai mari de 0,1 mol/l. Măsurînd conductibilităţile echivalente la anumite concentraţii Λ_v şi cunoscînd conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită Λ_∞ se poate calcula constanta de echilibru cu relaţia (63). Tabelul 186 arată că la acidul acetic se verifică legea diluţiei. În soluţie decinormală, procentul de ionizare este $100\alpha = 0{,}0135.100 = 1{,}35\%$. Deci acidul acetic este un acid slab. Disocierea mai puternică are loc abia în soluţii foarte diluate. Valoarea constantei de disociere K_c calculată cu formula de mai sus corespunde unei adevărate constante.

În cazul amoniacului, constanta de disociere nu variază nici cu o unitate cînd concentrația se schimbă de circa 10 000 de ori, adică K_{NH_4OH} este o adevărată constantă, pe cînd în cazul KCl constanta variază paralel cu concentrația (tabelul 187).

Tabelul 186. **Verificarea legii diluției pentru acidul acetic, la 18° C**

Concentrația mol/l	Λ_c $\Omega^{-1}cm^2$	α	K_c 10^{-5}	K'_a 10^{-5}
0	390,6Λ_∞	—	—	—
0,0000280	210,3	0,539	1,77	1,75
0,000111	127,7	0,328	1,78	1,75
0,000218	96,47	0,248	1,78	1,75
0,00103	48,13	0,124	1,80	1,75
0,00591	20,96	0,054	1,82	1,75
0,00984	16,37	0,042	1,82	1,75
0,0500	7,36	0,019	1,84	1,72
0,1000	5,20	0,0135	1,85	1,69

Tabelul 187. **Legea diluției aplicată la electroliți slabi și tari la 18° C**

Concentrația mol/l	K_{NH_4OH} 10^{-5}	K_{HCl}	K_{KOH}	K_{KCl}
0,0001	1,06	—	—	0,013
0,001	1,56	0,125	0,05	0,045
0,01	1,68	0,36	0,21	0,15
0,1	1,92	1,12	0,74	0,52
1,0	1,40	3,02	2,60	2,33

Pe baza acestor considerații, electroliții se împart în slabi și tari. Legea acțiunii maselor și deci legea diluției se aplică la electroliți slabi. În acest caz este vorba de un grad de disociere care variază de la unu cînd diluția este infinită pînă la valori apropiate de zero la concentrații mari. În cazul electroliților tari nu se aplică legea diluției.

Proprietățile soluțiilor de electroliți slabi. Soluțiile de electroliți prezintă abateri mai mari de la proprietățile dizolvanților puri decît celelalte soluții. Cauza acestor abateri este determinată de numărul (concentrația) particulelor de substanță dizolvată. În cazul unui electrolit, în urma disocierii, apar mai multe particule decît rezultă din calcul, admițînd că moleculele nu se disociază. Toate fenomenele determinate de numărul particulelor (fenomene coligative) trebuie corectate cu un factor care să reflecte această disociere.

Dacă gradul de disociere este α atunci din A molecule de substanță dizolvată, dacă fiecare moleculă formează ν ioni, se formează $\alpha A \nu$ ioni și rămîn nedisociate $(1-\alpha)$ A molecule; deci în total se obțin $(1-\alpha)A +$

$+A\nu = [1 + \alpha(\nu - 1)]\ A$ particule. Raportul dintre valorile mărimilor coligative în soluții de electroliți și cele din soluții de neelectroliți este tocmai factorul lui J. H. van't Hoff:

$$i = \frac{[1 + \alpha(\nu - 1)]\ A}{A} = 1 + \alpha(\nu - 1) \tag{65}$$

de unde:

$$\alpha = \frac{(i - 1)}{\nu - 1} \tag{66}$$

În soluțiile de electroliți slabi în care interacțiunea dintre ioni este neglijabilă, din cauza disocierii, presiunea osmotică ideală Π_i crește în comparație cu cea corespunzătoare stării nedisociate Π_n, în măsura în care a crescut numărul particulelor în urma disocierii. Deci, dacă o moleculă de electrolit se disociază în ν ioni, iar gradul de disociere este α se poate scrie:

$$\Pi_i = i\Pi_n = [1 + (\nu - i)\ \alpha]\ cRT \tag{67}$$

Presiunea osmotică a soluțiilor reale Π_r este diferită de aceasta, deci:

$$\Pi_r = f_0\ \Pi_i = f_0\ [1 + (\nu - 1)\ \alpha]\ cRT \tag{68}$$

unde f_0 este *coeficientul osmotic*, care ține seama de abaterea proprietăților dizolvantului de la starea ideală. Din relația (68) se obține:

$$f_0 = \frac{\Pi_r}{\Pi_i} \tag{69}$$

Pentru soluții diluate, conform legii F. M. Raoult, coborîrea punctului de solidificare ΔT al unei substanțe care se disociază este proporțională cu presiunea sa osmotică de unde:

$$f_0 = \frac{\Delta T}{\nu\ \Delta\ T_m} \tag{70}$$

unde se presupune că molecula de electrolit se disociază complet în ν ioni și ΔT_m reprezintă coborîrea molală a punctului de solidificare cînd substanța nu se disociază. Pentru electroliți tari $\alpha \sim 1$ pe cînd pentru electroliți slabi $f_0 \to 1$.

Urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de topire, presiunea osmotică depind numai de numărul particulelor din soluție și nu depind de natura lor. Valorile factorilor i depind și ele de concentrație, de disociere. Cînd concentrația este mare, i nu atinge valorile limită (2,0 pentru NaCl etc.), ionii nu contribuie pe măsura numărului lor la mărirea presiunii osmotice a punctului de fierbere și la scăderea celui de înghețare. Raportul

dintre i și ν, numărul maxim de ioni ce pot apărea prin disociere, se numește *coeficient osmotic* (N. Bjerrum):

$$f_0 = \frac{i}{\nu} \tag{71}$$

La diluție infinită $i = \nu$, $f_0 = 1$. Pentru concentrații finite, f_0 are valori subunitare. Coeficientul osmotic reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de substanță din soluție capabilă să existe ca ioni liberi, care contribuie efectiv la producerea presiunii osmotice, la creșterea punctului de fierbere sau la scăderea celui de congelare. Restul ionilor sînt nedisociați. Deci această definiție este cea a gradului de disociere. Valorile concordante din tabelul 188 sînt un argument în plus pentru existența disociערii în soluție.

Tabelul 188. **Gradul de disociere determinat crioscopic și conductometric pentru unii electroliți la diferite concentrații**

Electrolitul	$c = 5.10^{-3}$mol/l		$c = 10^{-2}$ mol/l		$c = 10^{-1}$ mol/l	
	α_{cr}	α_{cond}	α_{cr}	α_{cond}	α_{cr}	α_{cond}
KCl	0,964	0,957	0,940	0,942	0,856	0,862
HCl	0,990	0,981	0,972	0,973	0,912	0,913
KOH	0,992	0,964	0,982	0,965	0,858	0,893
$MgSO_4$	0,692	0,764	0,616	0,672	0,322	0,438

cierii în soluție. Se observă că gradul de disociere pentru o clasă de electroliți scade cu creșterea concentrației, ceea ce nu se poate explica decît prin intervenția interacțiunii electrostatice. Aceștia sînt electroliți tari, gradul lor de disociere este foarte mare. În cazul electroliților slabi, conductibilitatea electrică depinde de procesul de disociere, de reacția perechilor de ioni între ei spre a da naștere moleculei. Scăderea conductibilității cu concentrația se datorește scăderii gradului de disociere, deci exclusiv numărului de ioni.

Teoria electroliților tari. Tentativa nereușită de a calcula gradul de disociere al electroliților tari pe baza teoriei lui S. Arrhenius a dus la luarea în considerare a forțelor interionice (D. J. J. van Laar-1895, A. A. Noyes 1904, W. Sutherland-1905, N. Bjerrum-1909, S. R. Miller-1912, J. C. Ghosh-1918). Lucrările lui P. Debye și E. Hückel (1923) au marcat o nouă eră în electrochimie. Aceste cercetări au fost completate de L. Onsager (1927—1929) și H. Falkenhagen (1928).

Partea fundamentală a teoriei constă în ipoteza disocierii totale a electroliților tari și în interacțiunile electrostatice care au loc între aceștia. Un ion anumit creează în jurul său un cîmp prin care atrage un nor, o atmosferă de ioni de sens contrar. În absența unui cîmp exterior, atmosfera de ioni este simetrică. Ionii din atmosferă se pot interschimba. Ionul

de sarcină ze introdus în cîmp, este supus unei forțe $F_0 = Eze$ sub acțiunea căreia migrează. Într-un cîmp electric, simetria atmosferei de ioni se strică. Cînd ionul se deplasează în cîmp, atmosfera se reface pe direcția de mişcare şi se strică pe direcţia opusă cu viteze diferite, diferenţa de timp numindu-se timp de relaxare.

Disimetria norului de ioni şi densitatea sa mai mare pe direcţia opusă mişcării, micşorează mobilitatea ionului. Acesta este efectul de relaxare sau de asimetrie. Ionii din atmosfera de ioni cu moleculele lor solvatate tind să migreze în sens opus sub acţiunea cîmpului şi micşorează şi ei viteza de migrare a ionului. Acesta este efectul electroforetic.

P. Debye şi E. Hückel au calculat forţa de relaxare ţinînd seama de legea lui G. G. Stokes. L. Onsager a ţinut seama şi de mişcarea browniană. Mobilitatea unui ion depinde de toate forţele de frînare, adică de forţa de relaxare, de cea electroforetică şi de cea de frecare :

$$F = f_{rel} + f_{elf} + f_{frec} \tag{72}$$

Pe baza unor calcule, mobilitatea relativă u_c a ionilor electroliţilor binari cu ioni de valenţă z şi la concentraţia c este :

$$u_c = u_0 - \left[\frac{8{,}205 \cdot 10^5}{(\varepsilon_0\ T)^{3/2}} z^2 u_0 + \frac{41{,}24\ z}{\eta_0 (\varepsilon_0\ T)^{1/2}}\right] \sqrt{z \cdot c} \tag{73}$$

unde ε_0 este constanta dielectrică a dizolvantului, η_0 viscozitatea, c concentraţia, în val/l, şi u_0 valoarea lui u pentru $c = 0$. Mobilitatea depinde de c, ε_0, η_0. Cu ajutorul mobilităţilor se calculează conductibilitatea echivalentă care pentru un electrolit univalent se scrie :

$$\Lambda_c = u_{c,c} + u_{a,c} = \Lambda_\infty - \left[\frac{8{,}205.10^5}{(\varepsilon_0\ T)^{3/2}} z^2\ \Lambda_\infty + \frac{82{,}487\ z}{\eta_0 (\ \varepsilon_0\ T)^{1/2}}\right] \sqrt{zc} \tag{74}$$

unde Λ_c este conductibilitatea la concentraţia c, $u_{c,c}$ — mobilitatea cationului la concentraţia c, $u_{a,c}$ — mobilitatea anionului la concentraţia c.
Pentru soluţii apoase la 25°C ($\eta_0 = 0{,}008949$ şi $\varepsilon_0 = 78{,}56$) se obţine :

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - (0{,}2289\ \Lambda_\infty + 60{,}21) \sqrt{c} \tag{75}$$

sau

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - (A + B\ \Lambda_\infty) \sqrt{c} \tag{76}$$

unde A şi B sînt constante universale ce depind de natura dizolvantului şi temperatură. Relaţiile (75) şi (76) reprezintă ecuaţiile Debye-Hückel-Onsager. Ultima relaţie este echivalentă cu o relaţie empirică dată de F. Kohlrausch:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_c = A \sqrt{c} \tag{77}$$

unde A este constanta lui F. K o h l r a u s c h. Scăderea conductibilității echivalente a ionilor la concentrații mai mari se explică prin intervenția interacțiunilor electrostatice care fac ca mobilitatea ionilor, conform formulei (73), să scadă la concentrații mai mari. Scăzînd mobilitatea cînd crește concentrația, scade și conductibilitatea echivalentă. Ținînd seama de definiția coeficientului de conductibilitate $f_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ și de relația (74) se poate determina coeficientul de conductibilitate:

$$f_c = 1 - \left[\frac{8,205 \cdot 10^5}{(\varepsilon_0\ T)^{3/2}} z^2 + \frac{82,48\ z}{\Lambda_\infty \eta_0 (\varepsilon_0\ T)^{1/2}}\right] \sqrt{zc} \tag{77}$$

Ecuația (75) sau (76) este o lege limită valabilă la diluții mari. În soluțiile unor electroliți de alte tipuri, mobilitățile sînt de tipul (73).

Activitatea ionică. Legea maselor și legea diluției nu se aplică electroliților tari, deoarece nu este suficient să se cunoască concentrațiile ionilor prezenți în soluție, ele înșile variind cu efectele atracției interionice Aceste legi se aplică soluțiilor electroliților slabi, diluați, unde interacțiune. interionică este slabă. Ele se aplică și la electroliții tari în soluții foarte diluate dacă se înlocuiește concentrația cu activitatea. Relația dintre activitatea a și concentrație este dată de expresia:

$$a = f_a \cdot c \tag{78}$$

unde f_a este coeficientul de activitate. Cu cît concentrația molară c descrește, scade influența interacțiunilor ionice. În acest caz c se apropie de a și f_a se apropie de 1. La concentrația zero, $f_a = 1$. Activitatea a reprezintă concentrația efectivă a unei specii moleculare care trebuie înlocuită în legea maselor pentru ca aceasta să se aplice și la electroliții tari.

O altă definiție a coeficientului de activitate se poate da cu ajutorul fracției molare x a componentului dizolvat:

$$a = f_a \cdot x \tag{79}$$

O relație asemănătoare relației (79), a introdus G. N. L e w i s pentru presiunea de vapori, pe care a numit-o *fugacitate*, spre a se păstra legile lui F. M. Raoult pentru sisteme neideale.

În anul 1923, P. D e b y e și E. H ü c k e l bazîndu-se pe lucrările mai vechi ale lui S. R. M i l l n e r (1912) au calculat coeficientul de activitate.

Potențialul electric într-un punct, este lucrul necesar pentru a aduce sarcina egală cu unitatea în acel punct. Fie ψ potențialul în vecinătatea unui ion pozitiv. Lucrul pentru a aduce un ion de valență z_+ în acest punct este $z_+ e\psi$ și pentru a aduce un ion negativ este $-z_- e\psi$. Concentrația ionilor la o distanță mare de ionii centrali unde ψ poate fi zero este n_+^0 și n_-^0 pe

unitatea de volum. Legea distribuției particulelor într-un cîmp de potențial variabil, permite să se scrie concentrațiile în punctul considerat :

$$n_+ = n_+^0 \, e^{-z_+ e\psi/kT} \tag{80}$$

și

$$n_- = n_-^0 \, e^{-z_- e\psi/kT} \tag{81}$$

unde k este constanta lui L. Boltzmann. Este clar că $n_- > n_+$ spre a avea mai mulți ioni negativi în vecinătatea unuia pozitiv care interesează și invers. Densitatea de electricitate ρ într-un punct se obține dacă se scrie diferența cantităților de electricitate pe unitatea de volum în acel punct :

$$\rho = n_+ z_+ e - n_- z_- e = n_+^0 z_+ e \quad e^{-z_+ e\psi/kT} - n_-^0 z_- e \quad e^{+z_- e\psi/kT} \tag{82}$$

Pentru ioni uni-univalenți $z_+ = z_- = 1$. Concentrațiile n_+^0 și n_-^0 sînt egale și înlocuindu-le cu n, se obține

$$\rho = ne \; (e^{-e\psi/kT} - e^{+e\psi/kT}) \tag{83}$$

Dezvoltînd în serie pe e^A și luînd în considerare numai primul termen, adică admițînd că ψ/kT este mic în comparație cu 1, se obține :

$$\rho = -\left(\frac{e^2\psi}{k\,T}\right) 2n \tag{84}$$

Cînd sarcinile nu sînt egale cu unitatea și soluția conține diferite feluri de ioni relația (83) se scrie :

$$\rho = e\Sigma\, n_i z_i e^{-z_i e\psi/kT} \tag{85}$$

ceea ce cu cele de mai sus revine la :

$$\rho = -\left(\frac{e^2\,\psi}{kT}\right) \Sigma\, n_i\, z_i^2 \tag{86}$$

Ecuația lui S. D. Poisson bazată pe legea lui Ch. A. de Coulomb dă relația între potențialul electrostatic ψ și densitatea de sarcină :

$$\nabla^2\,\psi = -\frac{4\pi\,\rho}{\varepsilon} \tag{87}$$

unde ε este constanta dielectrică a mediului. În coordonate polare $\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$ și $\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$ este zero, deoarece distribuția potențialului este sferică și se obține ținînd seama de (84) :

$$\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\frac{\partial\,\psi}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi\,\rho}{\varepsilon} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon k T}\,\psi\Sigma\, n_i\, z_i^2 = K\psi \tag{88}$$

Soluţia generală a ecuaţiei (88) este :

$$\psi = \left(\frac{A}{r}\right) e^{-Kr} + \left(\frac{A'}{r}\right) e^{Kr} \tag{89}$$

unde A şi A' sînt constante de integrare. Funcţia ψ devine zero cînd r creşte la infinit, deci A' este zero. Constanta A, trebuie să fie egală cu $\pm \frac{ze}{\varepsilon}$ (potenţialul creat de o sarcină punctiformă în mediu de constantă dielectrică ε) pentru a satisface condiţia ca în soluţii foarte diluate unde K este foarte mic şi potenţialul foarte aproape de ion, să fie datorit ionului singur considerat ca o sarcină punctuală. Deci relaţia (89) devine :

$$\psi = \frac{\pm z_i e\, e^{-Kr}}{\varepsilon r} \tag{90}$$

Potenţialul ψ creat în elementul de volum are două componente, una determinată de ionul central ψ_i şi a doua de atmosfera ionică, deci :

$$\psi = \psi_i + \psi_n \tag{91}$$

Deoarece : $\psi_i = \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon}$

se obţine :

$$\psi_n = \psi - \psi_i = \frac{\pm z_i e}{\varepsilon r} e^{-Kr} - \frac{\pm z_i e}{\varepsilon r} = - \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon}(1 - e^{-Kr}) \tag{92}$$

Cu această expresie relaţia (90) devine :

$$\psi = \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon} + \frac{\mp z_i e}{r\varepsilon}(1 - e^{-Kr}) \tag{93}$$

Pentru soluţii diluate Kr este mic, deci $1 - e^{-Kr}$ este cel mult egal cu Kr şi relaţia (93) se poate scrie :

$$\psi = \pm \frac{z_i e}{\varepsilon r} + \frac{\mp z_i e K}{\varepsilon} \tag{94}$$

Primul termen este potenţialul ionului la distanţa r în absenţa altor ioni, al doilea este potenţialul ionului datorită atmosferei de ioni. Raportul $1/K$ se poate interpreta ca raza echivalentă a atmosferei de ioni care are dimensiunile unei distanţe şi este de ordinul 10^{-8} cm. Valoarea lui $1/K$ depinde de concentraţie şi valenţele ionilor. Energia necesară spre a încărca un ion de sarcină $+z_i e$ corespunzătoare atmosferei de ioni este $-\frac{1}{2}\frac{z_i^2 e^2 K}{\varepsilon}$

adică jumătate din produsul sarcinii cu potențialul. Energia ce corespunde unui ion-gram se află multiplicînd cu numărul lui A. A v o g a d r o :

$$E_i = -\frac{N z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon} \tag{95}$$

Se știe din termodinamică faptul că potențialul chimic al unei soluții ideale se poate scrie :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \tag{96}$$

Pentru un sistem neideal se folosesc activitățile :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_i \tag{97}$$

unde μ_i^0 este potențialul standard al substanței dizolvate cînd activitatea este egală cu unitatea, x_i este fracția molară a substanței dizolvate. Diferența între relațiile (96) și (97) este $RT \ln f_i$, care reprezintă variația energiei libere ce însoțește procesul de adaus sau sustragere a unui ion-gram de specii date la un volum mare al unei soluții reale și respectiv ideale. Diferența aceasta se consideră echivalentă cu energia electrică datorită atmosferei de ioni, adică abaterea de la sistemul ideal se consideră ca fiind datorită forțelor interionice :

$$RT \ln f_i = \frac{N z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon} \text{ sau } \ln f_i = -\frac{N z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon RT} \tag{98}$$

Dacă se înlocuiește valoarea lui K din relația (88) atunci n_i numărul de ioni pe cm³ se înlocuiește cu $N_{c_i}/1000$ unde c_i este numărul de ioni-gram la litru și se scrie R/N în loc de k și se trece la logaritmi zecimali, se obține :

$$-\lg f_i = \left(\frac{N^2 e^3 \sqrt{\pi/1000}}{2{,}3026\ R^{3/2}}\right) \frac{z_i^2 \sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \tag{99}$$

Paranteza este o constantă A''. După G. N. L e w i s și M. R a n d a l l (1921) $\frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2 = I$ (I = tărie ionică) și relația (99) devine :

$$-\lg f_i = \frac{A''}{(\varepsilon T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{I} \tag{100}$$

sau pentru 25°C se poate scrie înlocuind constantele :

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{I} = 0{,}509\ z_i^2 \sqrt{I} \tag{101}$$

Aceasta este o formă a legii limită P. D e b y e - E. H ü c k e l.

Dacă un electrolit binar se disociază în ν ioni din care ν_+ sînt cationi și ν_- anioni, coeficientul de activitate mediu $f_\pm$ este dat în corelație cu coeficienții ionici individuali prin relația :

$$f_\pm = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} \tag{102}$$

sau

$$\lg f_\pm = \frac{\nu_+ \lg f_+ + \nu_- \lg f_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{103}$$

Dacă valențele ionilor sînt z_+ și z_-, atunci $\nu_+ z_- = \nu_- z_+$ și relația (103) se scrie :

$$\lg f_\pm = \frac{z_- \lg f_+ + z_+ \lg f_-}{z_+ + z_-} \tag{104}$$

sau înserînd relația (104) în relația (100) se obține o altă expresie a legii limită P. Debye-E. Hückel:

$$-\lg f_\pm = A\, z_+ z_- \sqrt{I} \tag{105}$$

Dacă ionii au raza a, expresia (105) de mai sus se scrie pentru coeficientul de activitate $f_\pm$:

$$-\lg f_\pm = \left(\frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + Ka}\right) \tag{106}$$

Această relație a fost extinsă în anii următori (T. H. Gronwall — 1928, V. K. La Mer — 1931, W. Bjerrum — 1926 etc.). Coeficientul de activitate al unui ion nu se poate determina spre a verifica relația (106) și se lucrează cu activitatea medie a ionilor ce se poate măsura.

Teoria lui P. Debye și E. Hückel asupra activității este verificată de experiență. G. N. Lewis și M. Randall (1921) găsiseră empiric o relație de tip (106). I. N. Bröensted a stabilit (1922) relații empirice analoge pentru anumite tipuri de ioni. Fiind o lege limită se aplică numai la concentrații mici ale electroliților tari. Adăugîndu-i un factor empiric, ecuația P. Debye-E. Hückel explică comportarea electroliților pînă la concentrații relativ mari. Coeficientul de activitate arată, indiferent de cauzele ionizării incomplete a electroliților, că numai o fracțiune din numărul total de ioni pot contribui la transportul electricității în soluții, la depresiunea punctului de topire, la urcarea punctului de fierbere etc.

Metode de determinare a activităților. Activitatea se poate măsura din solubilități, din măsurători de forță electromotoare, din puncte de înghețare ale soluțiilor, din presiunea de vapori, din puncte de topire ale soluțiilor, din determinări optice.

Determinarea activității din măsurători de solubilitate. O moleculă AM se disociază astfel:

$$A_{\nu_-} M_{\nu_+} \rightleftarrows \nu_+ \; M^+ + \nu_- A^- \tag{107}$$

unde ν_+ și ν_- sînt numărul de ioni de cele două specii. Potențialul chimic al moleculei nedisociate este suma potențialelor ionilor:

$$\mu = \nu_+ \mu_{M^+} + \nu_- \mu_{A^-} = \nu_+ (\mu^0_{M^+} + RT \ln a_{M^+}) + \nu_- (\mu^0_{A^-} + RT \ln a_{A^-}) \tag{108}$$

Fiindcă μ^0 sînt constante la o anumită temperatură și μ este constant cînd soluția este saturată, se poate scrie:

$$\nu_+ \ln a_{M^+} + \nu_- \ln a_{A^-} = \text{const sau } (a_{M^+})^{\nu^+} (a_{A^-})^{\nu^-} = \text{const} = P_s \tag{109}$$

unde P_s este produsul de solubilitate al activităților, relație asemănătoare celei stabilite pentru concentrații de W. Nernst (1889). Scriind activitățile în funcție de concentrații și coeficienți de activitate se obține:

$$(c_+ f_+)^{\nu_+} (c_- f_-)^{\nu_-} = P_s \tag{110}$$

Dacă S este solubilitatea sării în mol/l, concentrația c_+ este egală cu $\nu_+ S$ și c_- cu $\nu_- S$, deci:

$$P_s = (\nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-}) S^\nu f_\pm^\nu \tag{111}$$

unde $\nu = \nu_- + \nu_+$ și $f_\pm$ este coeficientul mediu de activitate. Fiindcă ν_- și ν_+ sînt constante, se obține:

$$S f_\pm = \text{const.} \tag{112}$$

Pentru două soluții I și II ce conțin săruri adăugate se poate scrie:

$$S_I (f_\pm)_I = S_{II} (f_\pm)_{II} = \text{const} = K \tag{113}$$

Tabelul 189. **Coeficientul de activitate al TlCl**

Tăria ionică I	în KCl	în $TlNO_3$
0,001	0,970	0,970
0,005	0,950	0,950
0,01	0,909	0,909
0,05	0,797	0,784
0,1	0,715	0,686

Determinînd solubilitatea în prezență de săruri la tării ionice diferite și extrapolînd la diluție infinită cînd $f_\pm = 1$, se determină constanta K. Dacă se cunoaște aceasta se poate obține valoarea lui $f_\pm$ din măsurători de solubilitate în orice soluție (tabelul 189).

Aplicațiile activității. Solubilitatea electroliților în prezența ionilor străini. Ionii străini influențează solubilitatea sărurilor greu solubile într-o măsură cu atît mai mare cu cît crește sarcina și concentrația lor. Ținînd seama de noțiunea de activitate, se poate scrie produsul de solubilitate pentru o sare MA:

$$P_{MA} = [M^+] f_+ [A^-] f_- = [M^+] \; [A^-] \; f_\pm^2 \tag{114}$$

unde $f_{\pm}$ este coeficientul mediu de activitate. Produsul concentraţiei molare a ionilor într-o soluţie saturată de electrolit variază invers proporţional cu pătratul coeficientului de activitate mediu care este funcţie de tăria ionică a soluţiei. Coeficientul de activitate este egal cu 1 în soluţii infinit diluate cînd tăria ionică este egală cu zero şi atunci produsul de solubilitate poate fi definit prin concentraţii. O relaţie, definită prin concentraţii, mai este permisă în soluţii pure de electroliţi greu solubili, deoarece acestea se apropie de cele infinit diluate. Pe măsură ce sarcina ionilor străini creşte, coeficientul de activitate este tot mai mic. Aceasta înseamnă că solubilitatea sărurilor greu solubile este afectată mai ales de ionii cu sarcină mare şi concentraţie mare. Pe măsură ce coeficientul de activitate scade, solubilitatea creşte. Întrucît:

$$S_{MA} = [M^+] = [A^-] \text{ se poate scrie } P_{MA} = S^2_{MA} f^2_{\pm} \qquad (115)$$

deoarece coeficientul de activitate al fazei nedisociate este 1. Acţiunea ionului comun se poate explica prin teoria disociaţiei, în sensul că un ion comun deplasează echilibrul de disociere spre molecule nedisociate, deci scade solubilitatea (fig. 311).

Activitatea şi echilibrele chimice. Toate echilibrele chimice se scriu în funcţie de activităţi cînd coeficienţii de activitate sînt diferiţi de 1 şi mai ales în prezenţa unor ioni polivalenţi. Pentru disocierea apei se poate scrie:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} f^2 = K_c f^2 \qquad (116)$$

unde f s-a considerat ca un coeficient mediu de activitate şi cel al apei nedisociate egal cu 1. Deci constantele de concentraţie pentru disocierea apei şi alte echilibre nu sînt constante ci depind prin coeficientul de activitate, de componenţa soluţiei.

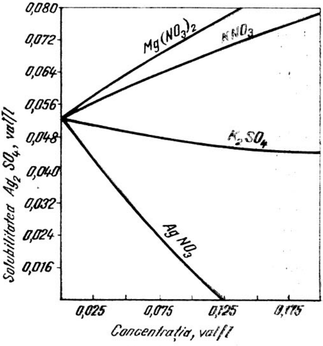


Fig. 311

Efectul catalitic al unui acid slab, creşte în prezenţa sărurilor neutre. La inversia zaharozei, totul se petrece ca şi cum ar creşte concentraţia ionilor de hidrogen, respectiv tăria acidului slab. Dacă se ţine seama de disocierea acidului slab:

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

se poate scrie:

$$K_c = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad \text{sau} \quad K_a = \frac{a_{A^-}\, a_{H^+}}{a_{AH}} = \frac{f_{A^-}[A^-] f_{H^+}[H^+]}{f_{AH}[HA]} \tag{117}$$

Interacțiunile între moleculele nedisociate sînt mici chiar la concentrații mari și dacă $f_+ f_- = f_\pm^2$ fiindcă $f_\pm = \sqrt{f_+ f_-}$ se scrie:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} f_\pm^2 \tag{118}$$

și deci:

$$K_a = f_\pm^2 K_c \tag{119}$$

Deoarece coeficientul mediu de activitate $f_\pm$ depinde de concentrație, și constanta K_c depinde de concentrație. În prezența unei tării ionice mari, coeficientul mediu de activitate $f_\pm$ scade și deci constanta K_c trebuie să crească, ceea ce înseamnă o disociere mai avansată. Aceasta explică efectul catalitic al acizilor slabi în prezența sărurilor (E. Larsson, B. Adell-1931).

Valoarea reală a pH-ului depinde de activități. Dacă nu se lucrează cu activități se poate face o corecție:

$$a_{H^+} = [H^+]\, f \quad \text{sau} \quad p_a\text{H} = p\text{H} \lg f \tag{120}$$

Efectul sărurilor (efectul salin) se verifică la soluțiile tampon și la indicatori. Se obține o valoare a pH-ului mai ridicată adăugînd o sare la soluții tampon. La indicatori se obține un efect invers (J. N. Bröensted-1922).

Conductibilitatea electroliților în condiții speciale. Conductibilitatea echivalentă a electroliților sub curenți de frecvență foarte înaltă crește (efectul P. Debye—H. Falkenhagen—1928). Dacă frecvența curentului alternativ aplicat este mai mare decît timpul de relaxare al atmosferei ionice, atunci simetria sferică a acesteia va fi distrusă, forța de relaxare dispare total la frecvențe înalte și ionii se mişcă cu atît mai ușor cu cît frecvența este mai înaltă. Conductibilitatea echivalentă la tensiuni foarte înalte ale curentului, crește cu tensiunea aplicată (efectul M. Wien). Atmosfera de ioni nu mai are timp să se formeze, efectele de relaxare și electroforetic scad, dispărînd la tensiuni înalte, ionii se mișcă nefiind influențați de atmosfera de ioni. Conductibilitatea sărurilor solide, cristalizate, este mică la temperaturi joase și crește cu temperatura. La temperaturi joase mișcarea ionilor este împiedicată de forțele electrostatice interionice. La temperaturi mai înalte crește amplitudinea vibrațiilor ionice în jurul poziției de echilibru, ionii se pot apropia, norul de electroni al anionului este antrenat spre cation, acțiunile electrostatice scad, mobilitatea ionilor și deci conductibilitatea crește. Conductibilitatea electroliților poate fi unipolară (participă un fel de ioni) sau bipolară (participă ambii ioni). La topire, conductibilitatea crește brusc. La cristalele de Ag_2S și AgI,

ionii Ag^{+} au dimensiuni atît de mici față de cei de S^{2-} și I^{-}, încît chiar la temperaturi moderate, din cauza agitației termice, ionii de argint trec în stare de dezordine completă și se mișcă mai mult sau mai puțin liber în golurile rețelei. Mobilitatea cationilor este mare și migrează în cîmp electric printre anionii de dimensiuni mari. Se poate aprecia care dintre ioni migrează, din cunoașterea numerelor de transport (tabelul 190). Unii compuși solizi prezintă conductibilitate electronică (SiC), iar la alții se adaugă și una ionică (CuO, CuS, CdO). Combinațiile în care componentul metalic are electroni neangajați în legături chimice prezintă conductibilitate electronică. Astfel, în TiO, din cei patru electroni de valență ai titanului participă la legătura cu oxigenul numai trei. Semiconductorii prezintă o conductibilitate electronică de defect, datorită unor goluri în rețea, unor impurități. P. W a l d e n a găsit că și în stare topită există electroliți tari și electroliți slabi.

Tabelul 190. **Numărul de transport al unor electroliți solizi**

Electrolit	T, °C	n_c	n_a
KCl	435	0,96	0,04
	600	0,88	0,12
AgCl	20—350	1,00	—
AgBr	20—300	1,00	—
Ag_2S	20—600	1,00	—
PbF_2	200	—	1,00
$PbBr_2$	200—360	—	1,00
$BaCl_2$	400—700	—	1,00
Na_2SiO_3	400—500	1,00	—

C o n c l u z i i a s u p r a t e o r i e i - D e b y e - H ü c k e l O n s a g e r. Relația D e b y e-H ü c k e l-O n s a g e r (74) se bazează pe ipoteza disociației totale a electrolitului. Ea se aplică la soluții diluate. Forțele interionice cresc cu valența ionilor și cu concentrația. Ecuația se aplică la electroliții univalenți pînă la concentrații 0,002 N, la polivalenți pînă la concentrații și mai mici. Pentru abateri în plus, T. S h e d l o w s k y a propus o ecuație empirică cu mai mulți termeni, iar pentru abaterile în minus se introduce un grad de disociere. Teoria a fost extinsă de T. H. G r o n w a l l și V. K. L a M e r (1928) și de N. B j e r r u m (1926) pentru a lua în considerare dimensiunile ionilor. R. M. F u o s s și C. A. K r a u s (1933) au explicat teoretic regula lui P. W a l d e n.

FORȚA ELECTROMOTOARE A PILELOR

A. V o l t a (1745—1827) a presupus că acțiunea metalelor este hotărîtoare în producerea electricității, numită apoi galvanică, după numele lui L. G a l v a n i, care a făcut primele observații asupra electricității galvanice. A. V o l t a (1800) a confecționat apoi un teanc (o pilă) de două metale așezate alternativ, Cu-Zn și despărțite prin hîrtie sau o stofă umectată în soluție acidă și le-a unit prin fire la capete, obținînd un curent, scîntei electrice, efecte termice etc. Observînd că lichidul dintre plăci se evaporă a realizat bateria electrică [relația (21)]. H. D a v y a folosit aceste pile pentru obținerea metalelor. M. F a r a d a y le-a folosit pentru stabi-

lirea legilor electrolizei (1832—1933). J. W. Gibbs (1875) și H. von Helmholtz (1882) au găsit relația generală între energia chimică a fenomenelor care se produc în pilă și energia electrică pe care o recunoscuse Lord Kelvin (1851) și o calculase pentru anumite tipuri de pile. Măsurarea forțelor electromotoare ale pilelor a fost pusă la punct de J. C. Poggendorff și A. L. du Bois-Reymond (1862). W. Nernst (1889) a elaborat teoria osmotică a pilelor galvanice.

Fenomenele de polarizare au fost studiate sistematic de M. Le Blanc (1891—1893), fenomenele de supratensiune de W. A. Caspari (1899), fenomenele de pasivare au fost găsite de J. Keir (1790) și G. Wetzlar (1827). În secolul nostru s-a bucurat de succes electrodul picător de mercur (J. Heyrovsky-1923).

Pile galvanice. Un curent electric se poate întreține cu mașini electrostatice, cu pile electrice, pile termoelectrice și cu mașini dinamoelectrice care se bazează pe curenți de inducție.

Pilele electrice (elementele galvanice sau elementele voltaice) sînt niște sisteme în care energia chimică este convertită în energie electrică. Sînt compuse din doi conductori electronici (metale) reuniți prin conductori ionici (soluții de electrolit).

Conductorii metalici se numesc electrozi. Prin electrod se înțelege în general conductorul metalic și soluția de electrolit în contact cu el. Electrozii sînt legați în interior prin electroliții lor, iar în exterior printr-un conductor electric. Se stabilește o diferență de potențial la interfața dintre metal și soluție. Este vorba de un echilibru dinamic. În alte cazuri nu se poate stabili un echilibru. Toate metodele de măsură constau în completarea circuitului cu un al doilea electrod și un instrument care să măsoare diferența de potențial dintre cei doi electrozi.

Forța electromotoare (f.e.m.) a unei pile reprezintă diferența de potențial care ia naștere între doi electrozi, cînd aceștia nu sînt reuniți printr-un circuit exterior. Ea reprezintă suma algebrică a trei diferențe de potențial ce apar la interfața electrodului unu și soluție, a electrodului doi și soluție și la interfața celor doi electroliți. Cînd pila funcționează, pe fiecare electrod se produc reacții chimice.

Există pile chimice, pile de concentrație și pile de combustie. Cele mai importante sînt : pila cu gaz, pila cu amalgam și pila de oxido-reducere. Se menționează pilele A. Volta, R. W. Bunsen, J. F. Daniell-Jacobi, Grenet, Leclanché, E. Weston, H. von Helmholtz, pila cu anod de magneziu etc.

Pila A. Volta. Această pilă constă din doi electrozi introduși într-o soluție de acid sulfuric. Pila A. Volta se notează simbolic astfel :

$$(-)\,Zn \mid H_2SO_4 \text{ sol} \mid Cu\ (+) \qquad (121)$$

Cînd pila debitează curent au loc reacții la electrozi, zincul se dizolvă iar pe cupru se descarcă hidrogen conform reacției globale :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \text{ sau } Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \qquad (122)$$

Pila J. F. Daniell-Jacobi. Această pilă este compusă dintr-un catod de cupru introdus într-o soluție de $CuSO_4$ și un anod de zinc introdus într-o soluție de $ZnSO_4$ conținută într-un vas poros. La unele variante ale pilei J. F. Daniell (pila Meidinger, pila Callaud etc.) cele două soluții de densități diferite sînt suprapuse fără a se interpune un perete poros, ceea ce micșorează rezistența interioară a pilei. Pila J. F. Daniell se notează :

$$(-)\ Zn\ |\ sol\ ZnSO_4\ ||\ sol\ CuSO_4\ |\ Cu\ (+) \qquad (123)$$

Cînd pila debitează curent, zincul se dizolvă în timp ce ionii Cu^{2+} din soluția de $CuSO_4$ se depun pe cupru :

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (124)$$

Reacția se poate realiza cu un singur electrod de zinc introdus într-o soluție de $CuSO_4$. Pe zincul metalic se depune cupru. Aceasta este o reacție cu transfer de electroni. În acest caz, transferul de electroni se face la interfață și curentul respectiv nu se poate măsura. În pila J. F. Daniell, care are ca bază tot reacția de mai sus, cei doi electrozi formează o pilă care debitează un curent. Schimbul de electroni se face prin intermediul circuitului exterior (fig. 312). Cînd electrozii nu sînt uniți prin circuit exterior pila nu debitează curent, reacțiile chimice nu au loc.

Electrodul de zinc trimite ioni de zinc în soluție, el rămîne deci cu un exces de electroni, care se scurg prin circuitul exterior spre electrodul de cupru. Se constată că la dizolvarea unui echivalent-gram de zinc se depune un echivalent gram de cupru și trece o cantitate de electricitate de 96500 C, adică un faraday. Reacția (124) este un proces de oxido-reducere, o reacție cu transfer de electroni. La polul negativ are loc reacția de oxidare, la cel pozitiv reacția de reducere, adică invers ca la electroliză. Reacțiile sînt simultane, au loc la electrozii separați și sînt cauza apariției a două potențiale diferite care dau naștere forței electromotoare a pilei. Forța electromotoare a pilei J. F. Daniell este 1,08 V.

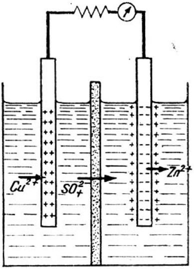


Fig. 312

Pile și electrozi reversibili și ireversibili. Pilele și electrozii se pot clasifica în reversibili și ireversibili. Dacă se introduce în circuitul exterior al unei pile reversibile o forță electromotoare egală și de sens contrar, atunci în pilă nu mai au loc reacții chimice. Dacă forța electromotoare a pilei exterioare este cu o cantitate infinit mică mai mare decît cea a pilei de cercetat, atunci un curent infinitezimal trece prin pilă în sens contrar și reacția chimică are loc

în sens invers. Dacă forța electromotoare a pilei este cu un infinit mic mai mică decît a pilei de cercetat, atunci un curent infinitezimal trece în același sens. O pilă care lucrează reversibil produce un lucru util, reversibil, maxim și în consecință poate fi studiată termodinamic. Folosind curenți mari apar, datorită difuziunii lente a ionilor, diferențe de concentrație și pila nu mai este reversibilă. Pilele ireversibile nu revin la starea inițială cînd sînt străbătute în circuitul exterior de un curent în sens invers. În pila lui A. V o l t a reacția începe chiar dacă nu se închide circuitul exterior. La contactul electrozilor cu soluția, începe dizolvarea spontană a zincului, ceea ce arată că sistemul nu poate fi echilibrat. Forța electromotoare a acestor pile nu este calculabilă pe cale termodinamică. În pila J. F. D a n i e l l starea de echilibru este atinsă în orice moment, deoarece pila nu funcționează decît cînd circuitul exterior este închis.

Se numește electrod de pilă sau semipilă un sistem format dintr-un conductor electronic în contact cu un conductor electrolitic. Apare o diferență de potențial la interfața dintre cele două faze. Aceasta se numește potențial de electrod. Un electrod care face parte dintr-o pilă reversibilă se numește electrod reversibil. O pilă reversibilă este formată din doi electrozi reversibili.

Determinarea forței electromotoare a pilelor. Forța electromotoare E a unei pile se numește diferența de potențial care ia naștere între cei doi electrozi în circuit deschis. Aceasta se exprimă în volți. Convențional se consideră ca forță electromotoare diferența dintre potențialul electrodului pozitiv E_+ și potențialul celui negativ E_- adică:

$$E = E_+ - E_- \tag{125}$$

Forța electromotoare a pilei caracterizează lucrul reversibil și depinde de temperatură, presiune, natura electrozilor și concentrația electrolitului, fiind independentă de mărimea și forma pilei. Produsul dintre diferența de potențial și cantitatea de electricitate reprezintă energia electrică echivalentă cu energia chimică pe care o debitează reacția. Lucrul reversibil (v. p. 571) nu se poate folosi complet, deoarece cînd pila debitează, scade diferența de potențial și atinge tensiunea la borne. Pilele galvanice pot furniza practic 80—90% din lucrul reversibil (lucrul util maxim). Tensiunea la borne este fracțiunea din forța electromotoare ce poate fi utilizată în exterior. Conform legii lui G. S. Ohm forța electromotoare este (notînd cu R_i rezistența interioară a pilei și R_e rezistența circuitului exterior):

$$E = i(R_i + R_e) \tag{126}$$

O parte T din această tensiune la borne este utilizată spre a învinge rezistența voltmetrului:

$$T = iR_e \tag{127}$$

Curentul fiind același se poate scrie :

$$T = \frac{R_e}{R_e + R_i} E \tag{128}$$

Măsurători directe ale forței electromotoare se fac cu voltmetrul electronic, iar indirecte și mai exacte cu metoda compensației (J. C. Poggendorff și du Bois-Reymond-1862).

Metoda compensației utilizează montajul din fig. 313. Acesta se bazează pe principiul următor : dacă în circuitul unei pile se introduce o altă pilă de sens invers, curentul primei pile poate fi anulat. Acumulatorul *1* debitează pe firul uniform *BD* (10000 Ω). Din *B* este branșată, în opoziție pila de cercetat *2* în serie cu galvanometrul *3* și cursorul *C*.

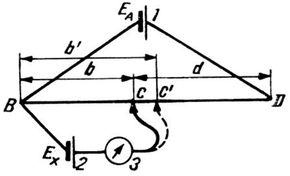


Fig. 313

Mișcîndu-se cursorul *C* pînă în momentul cînd nu mai trece curent prin galvanometru, se poate compensa forța electromotoare a acumulatorului. Dacă rezistența *BD* este calibrată și egală cu $(b + d)$ Ω, iar *BC* egală cu $b\Omega$, se poate scrie aplicînd legile lui G. R. Kirchhoff :

$$\frac{E_A}{b + d} = \frac{E_x}{b} \tag{129}$$

Înlocuind pila de cercetat cu o pilă etalon E_E de forță electromotoare cunoscută și compensînd cu contactul la C' și noile rezistențe b' Ω de la *B* la C' se poate scrie din nou :

$$\frac{E_A}{b + d} = \frac{E_E}{b'} \tag{130}$$

sau eliminînd pe E_A între cele două relații se obține :

$$E_x = \frac{E_E\, b}{b'} \tag{131}$$

Brațele punții *b* și *d* se pot înlocui cu două cutii de rezistență. Drept element de zero, este folosit electrometrul capilar în lipsa unui galvanometru sensibil $(10^{-7} - 10^{-11}$ A).

Electrometrul capilar. Acest aparat (fig. 314) constă din două tuburi *1* și *2* legate printr-o capilară *3* (C. Lippmann-1873).

În tubul *1* se găsește mercur care constituie un electrod. Vasul *4* conține mercur care reprezintă celălalt electrod. În coloana *2* se introduce o soluție de H_2SO_4 în contact cu mercurul din capilara *3*. Dacă electrozii *1* și *4* sînt legați la electrozii unei pile la care există o diferență de potențial, nivelul mercurului se va deplasa în tubul capilar *3*.

Metalul poate trimite ioni în soluție încărcîndu-se negativ (de exemplu electrodul de zinc) sau se pot depune ioni pe metal, cînd acesta se încarcă pozitiv. Se formează un strat dublu electric. Aplicînd pe cele două armături metal-soluție o diferență de potențial V, se modifică sarcina unității de suprafață și cu aceasta și tensiunea superficială. Modificarea tensiunii superficiale se poate obține și prin adsorbția unor ioni din soluție. Ionii Hg^{2+} din soluție se adsorb pe suprafață, o încarcă pozitiv, ceea ce aduce scăderea tensiunii superficiale datorită respingerilor reciproce ale sarcinilor la interfața mercur-soluție. Cînd potențialul aplicat mercurului din capilară este pozitiv, sarcinile pozitive de pe suprafața mercurului se micșorează, tensiunea superficială crește, meniscul coboară. Cînd potențialul este negativ meniscul se urcă. Cursorul C din fig. 313, se deplasează pînă cînd meniscul nu se mai mișcă.

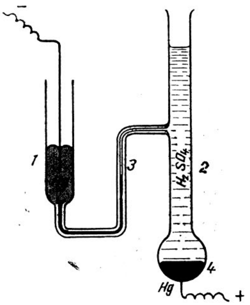


Fig 314

Pile etalon. Drept etalon este folosit elementul normal E. Weston, deși pot fi utilizate și alte elemente Gh. Fery, W. M. Clark-Latimer, J. F. Daniell-Jacobi. Elementul E. Weston (fig. 315) constă din două tuburi de sticlă legate în H pentru cei doi electrozi.

Electrodul pozitiv constă dintr-o cantitate de mercur în care pătrunde din exterior un fir de platină sudat în sticlă, peste care se găsește o pastă de Hg_2SO_4 amestecată cu Hg. Electrodul negativ constă din amalgam de cadmiu în care pătrunde electrodul de platină, peste care se găsește un strat de cristale de $CdSO_4$. Electrolitul de legătură constă dintr-o soluție saturată de $CdSO_4$. Pila E. Weston modernă (fig. 316) are o forță electromotoare mai constantă decît cea în formă de H. Ea se notează :

(−) amalgam de Cd | $CdSO_4$ sol. sat. | pastă Hg_2SO_4 | Hg (+).

Pila posedă o forță electromotoare constantă, aproape independentă de temperatură. Forța sa electromotoare la 20°C este $E = 1{,}01830$ V. Corecții se fac cu formula :

$$E = 1{,}01830 + 0{,}00004\,(20 - t) \qquad (132)$$

Forţa electromotoare a unui element E. Weston „nesaturat" este 1,0186 V şi variază şi mai puţin cu temperatura decît cea a elementului normal.

Termodinamica pilelor reversibile. Pilele electrice reversibile se caracterizează din punct de vedere termodinamic prin lucrul util şi lucrul

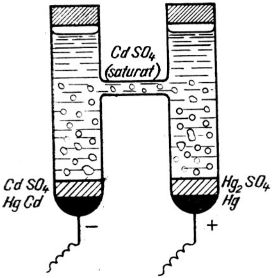


Fig. 315

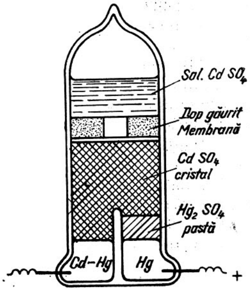


Fig. 316

maxim. În pile, participă la reacţie ionii şi electronii şi apare lucrul mecanic al curentului. Numărul electronilor nu variază în sistem; cîţi se produc, atîţia se consumă. Apar însă forţe electrice, lucru electric.

Într-o pilă cu forţă electromotoare cantitatea de electricitate transportată de un echivalent gram este F. Lucrul efectuat de sistem este $F \cdot E$. Dacă la reacţie participă z echivalenţi, adică dacă numărul de electroni care se schimbă la suprafaţa electrozilor este z, lucrul efectuat este $z\,F \cdot E$.

Corespondenţa dintre lucrul electric şi entalpia liberă (afinitatea chimică) ΔG este dată de relaţia:

$$\Delta G = -\,z\,FE \tag{133}$$

Această relaţie arată că pila debitează curent atunci cînd entalpia liberă scade. Forţa electromotoare E depinde la o temperatură şi presiune dată de natura şi concentraţia electrolitului.

Dacă forţa electromotoare E se măsoară în volţi şi entalpia liberă în calorii, se obţine:

$$\Delta G = -\,\frac{z\,.\,96493\,.\,E}{4{,}1842} = -\,z\;23082\;E\ \text{cal}$$

Aceasta arată că lucrul util maxim pe care îl poate efectua o pilă pentru fiecare volt este de 23062 cal.

Pilele furnizează un lucru util mai mic decît lucru util maxim deoarece sub sarcină tensiunea la borne este mai mică decît forța electromotoare.

Relația (133) arată că dacă pentru o reacție se poate construi o pilă galvanică reversibilă, atunci se poate determina experimental variația potențialului termodinamic pe unitate de reacție prin metoda J.C. Poggendorff, adică lucrul electric maxim produs de pilă (H. von Helmholtz-1882, W. Nernst-1889). Conform relației (133) lucrul electric maxim este egal cu variația entalpiei libere a reacției chimice pe baza căreia funcționează pila, la presiune și temperatură constantă. Relația (133) mai arată că entalpia liberă este negativă, atunci cînd forța electromotoare este pozitivă, altfel spus cînd forța electromotoare a unei pile reversibile este pozitivă, reacția chimică decurge spontan spre stabilirea echilibrului.

Pentru a obține rezultate, care să se poată interpreta comparativ, se calculează variația entalpiei libere în stare standard. Aceasta se obține, cînd substanțele care reacționează în pilă, se găsesc în stare standard. Starea standard se referă la substanțe gazoase în stare de gaz ideal și presiune de o atmosferă iar la substanțele lichide și solide să aibă activitățile egale cu unitatea, toate la temperatura de 25°C. În acest caz:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \tag{134}$$

unde E° este forța electromotoare standard, care se obține în cazul cînd reactanții sînt în stare standard.

Variația forței electromotoare cu temperatura. *Relația I.W. Gibbs (1875) — H. von Helmholtz (1882).* Forța electromotoare a pilelor depinde în general de presiune, temperatură și concentrație. I. Thomson s-a mărginit la principiul I al termodinamicii, conform căruia se scrie:

$$\Delta G = \Delta H = -zFE \tag{135}$$

valabilă la temperatura de zero absolut.

Luînd în considerare principiul II al termodinamicii se scrie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{136}$$

în care $T\Delta S$ este cantitatea de energie calorică care nu se poate transforma în lucru util. Cînd p și T nu sînt constante, se ține seama de relațiile:

$$G = G\,(p, T) \tag{137}$$

și

$$G = U - TS + pV \tag{138}$$

Cu aceste relaţii se obţine :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \quad (139)$$

însă la echilibru $\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S = -p\mathrm{d}V$ şi deci :

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \quad (140)$$

şi egalînd coeficienţii se obţine :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (141)$$

şi

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \quad (142)$$

sau

$$-\Delta S = \left(\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad (143)$$

Înlocuind în relaţia (136) se obţine :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad (144)$$

Derivînd relaţia (135) în raport cu temperatura se obţine :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}T}\right)_p = -zF\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad (145)$$

Înlocuind în relaţia (145) relaţia (144) şi ţinînd seama de relaţia (145) se obţine :

$$-zFE = \Delta H - zFT\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad (146)$$

sau

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad (147)$$

Relaţia (147) (J. W. Gibbs - H. von Helmholtz) pune în evidenţă legătura dintre forţa electromotoare a unei pile reversibile şi căldura de reacţie, precum şi variaţia forţei electromotoare cu temperatura.

Cînd $\frac{dE}{dT} < 0$ energia electrică este mai mare decît cea chimică, pila se răcește cînd funcționează și absoarbe izoterm o cantitate de căldură $zFE\frac{dE}{dT}$ de la mediul înconjurător. Cînd $\frac{dE}{dT} > 0$, pila se încălzește și cedează izoterm mediului înconjurător aceeași cantitate de căldură. Cînd $\frac{dE}{dT} = 0$ funcționarea elementului are loc pe seama pierderii de energie internă a sistemului, fără degajare și absorbție de căldură.

Ecuația (147) permite calculul căldurii de reacție la presiune constantă din date electrochimice. Pentru pila Daniell $\Delta H^0 = -56{,}8$ kcal. Este necesară cunoașterea forței electromotoare a pilei construite pe baza reacției respective și variația ei cu temperatura (tabelul 191). Ecuația(146)

Tabelul 191. **Călduri de reacție determinate termochimic și electrochimic**

Tipul de pilă	ΔH, cal	
	Termochimic	Electrochimic
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$	−55189	−56089
$Pb \mid 40\% H_2SO_4 \mid PbO_2$	+96880	+96850
$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl \parallel KOH, Hg_2O \mid Hg$	+ 3180	+ 3710
$Hg \mid Hg_2SO_4, ZnSO_4 \mid Zn \mid Hg$	−81127	−81920

arată că diferența între entalpia liberă și conținutul caloric este $zTF\left(\frac{dE}{dT}\right)$. Aceasta la temperatura obișnuită cu valoarea $10^{-3,5}$ V/grd pentru $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ este de ordinul a circa 5 kcal, ceea ce justifică relația lui J. Thomson. Ecuația J. W. Gibbs — H. von Helmholtz arată că variația de entalpie (sau căldură de reacție) a proceselor chimice nu poate fi în general transformată complet în lucru util și o parte se degajă sau se absoarbe sub formă de căldură și în procesele care decurg reversibil. Pilele galvanice absorb căldură de la mediul exterior sau o degajă în mediul exterior în timpul funcționării reversibile. Această cantitate de căldură $zFT\frac{dE}{dT}$ se mai numește căldură legată. Lucrul maxim reversibil nu poate fi folosit complet fiindcă apare căldura Joule în electrolit, conductori, se polarizează pila și nu dezvoltă o forță electromotoare E^0 maximă decît cînd circuitul este deschis. Cînd pila debitează curent, forța electromotoare scade și tinde către tensiunea la borne. Pilele furnizează

totuși 80—90% din lucrul maxim. Randamentul crește cînd pilele se apropie de condițiile reversibile. Pila Bugarsky :

$$(-)\ Hg \mid Hg_2O,\ KOH \mid KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg\ (+) \tag{148}$$

pentru care $\frac{dE}{dT}$ V/grd $= + 8{,}4 \cdot 10^{-4}$, se răcește în timpul funcționării adică absoarbe de la calorimetru o cantitate de căldură.

Variația forței electromotoare cu concentrația. Pentru o reacție de tipul :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \tag{149}$$

la echilibru entalpia liberă în condiții izoterm izobare trebuie să fie minimă. Această condiție se poate scrie ținînd seama de potențialele chimice ale reactanților :

$$(c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \tag{150}$$

Potențialele chimice ale reactanților se scriu :

$$\begin{aligned} \mu_C &= \mu_C^0 + RT \cdot \ln a_C \\ \mu_D &= \mu_D^0 + RT \ln a_D \\ \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln a_A \\ \mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln a_B \end{aligned} \tag{151}$$

Gruparea acestor termeni duce la expresia :

$$RT \ln \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} = a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ - c\mu_C^\circ - d\mu_D^\circ = -\Delta G^0$$

sau

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \tag{152}$$

unde ΔG^0 se numește entalpie liberă standard a reacției sau afinitate standard a reacției. Această relație reprezintă o legătură între constanta de echilibru și variația standard a energiei libere în cursul reacției.

Dacă sistemul reprezentat prin reacția (149) se găsește într-o stare arbitrară, expresia energiei libere devine :

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \tag{153}$$

care în condiții izoterme-izobare devine :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a\ a_B^b} \tag{154}$$

care cu ΔG^0 din relația (152) devine :

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a\ a_B^b} \tag{155}$$

Raportul activităților (concentrațiilor presiunilor parțiale etc.) din constanta de echilibru K_a se exprimă prin mărimile respective de echilibru, pe cînd raportul activităților din termenul al doilea al membrului doi se referă la mărimi actuale care corespund sau nu stării de echilibru.

Înlocuind energia liberă ΔG cu $-nF \cdot E$ se obține:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \ldots}{a_A^a \ldots} \tag{156}$$

Primul termen din membrul al doilea este constant la temperatura de 25°C, corespunde afinității standard și se numește forță electromotoare standard E^0. Relația (156) devine:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \ldots}{a_A^a \ldots} \tag{157}$$

În consecință forța electromotoare depinde prin E^0 de natura reactanților și prin termenul al doilea din membrul doi de concentrații.

Relația (157) servește la determinarea forței electromotoare standard E^0, a coeficienților medii de activitate, a concentrației unei soluții necunoscute, a concentrației ionilor de hidrogen, a solubilității sărurilor greu solubile, la determinarea constantei de echilibru etc. Cînd activitățile reactanților și produșilor care reacționează sînt egale cu unitatea se poate scrie:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \tag{158}$$

$$\ln K_a = \frac{zF}{RT} E^0 \tag{159}$$

Relația aceasta arată că o pilă care se bazează pe o reacție chimică cu o constantă de echilibru mare, are și o forță electromotoare mare. Pentru pila J. F. Daniell-Jacobi în care are loc reacția:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+} \tag{160}$$

forța ei electromotoare se scrie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}} \tag{161}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \tag{162}$$

deoarece activitatea metalelor în stare neutră este egală cu unitatea.

Calculul constantei de echilibru. Se consideră reacția

$$Hg_2Cl_2 + 2Br^- \rightleftarrows Hg_2Br_2 + 2Cl^- \tag{163}$$

Pe baza acesteia se construiește pila:

$$(-)\ Hg\,|\,Hg_2Br_2,\ KBr\,||\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg(+) \qquad (164)$$

care la 25°C are forța electromotoare $E = 0{,}128$ V. Deci:

$$E = +\frac{0{,}05916}{2}\lg K_a - \frac{0{,}05916}{2}\lg\frac{[Cl^-]^2}{[Br^-]^2} \qquad (165)$$

Forța electromotoare se măsoară la echilibru, cînd $[Cl^-] = [Br^-]$. Termenul doi devine zero și $K_a = 2{,}14 \cdot 10^4$, valoarea constantei de echilibru calculată din produsele de solubilitate determinate prin alte metode este $K_a = 2{,}09 \cdot 10^4$.

Constanta de disociere termică a HCl gazos nu se poate determina la temperatura camerei, fiind prea mică. Cu acidul clorhidric se realizează pila:

$$(Pt)\ H_2\,|\,HCl\,||\,HCl\,|\,Cl_2\ (Pt) \qquad (166)$$

din doi electrozi de platină ce nu participă la reacția în care se barbotează hidrogen și clor la o presiune de 0,987 atm la 25°C. Se produce reacția următoare:

$$2HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2 \qquad (167)$$

Forța electromotoare a pilei (166) devine:

$$E = \frac{0{,}059}{2}\lg K_p - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{p_{H_2}\cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}} \qquad (168)$$

Forța electromotoare E se măsoară (1,3660 V), iar presiunea parțială a HCl gazos deasupra unei soluții de HCl 1N este $p_{HCl} = 2{,}96 \cdot 10^{-4}$ atm. Se poate calcula constanta de disociere a acidului clorhidric gazos la 25°C care este $K_p = 6 \cdot 10^{-34}$.

POTENȚIALE DE ELECTROD

Forța electromotoare a unei pile se datorește diferențelor de potențial la interfața electrod-soluție, la interfața celor două soluții, la contactul electrozilor cu conductorii metalici. Ultimul dispare în procedeele de măsură. Diferența de potențial la interfața metal-soluție se numește potențial de electrod. Diferența de potențial la interfața celor două soluții se numește potențial de difuziune.

Potențialul de electrod poate fi exprimat pornind de la teoria osmotică a pilelor (W. N e r n s t-1889) sau de la stratul dublu electric. Potențialul de electrod se datorește faptului că potențialul ionilor metalici din soluție este diferit de potențialul ionilor din metal. Electronii nu pot trece prin interfață. Între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echi-

libru. Ionii din metal trec în soluție cînd potențialul lor chimic este mai mare în metal decît în soluție, electronii săi rămîn în exces în metal și suprafața acestuia se încarcă cu o sarcină negativă. Ionii din soluție sînt atrași de suprafața metalului formînd un strat la suprafața sa. Apare un strat dublu analog unui condensator. Diferența de potențial la interfață

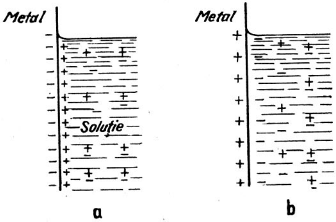


Fig. 317

crește pînă la valoarea de echilibru (*a*) (fig. 317). Cînd potențialul chimic al ionilor din soluție este mai mare decît al celor din metal, cationii din soluție trec în metal încărcîndu-l pozitiv. Anionii neputînd trece prin interfață, formează un strat dublu de semn contrar cu cel de mai sus (*b*). Echilibrul se stabilește după trecerea în soluție a unei cantități de ioni metalici foarte mici. Echilibrul de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge cînd diferența de potențial chimic dintre atomii din metal și ionii din soluție este compensată de diferența de potențial electric ε dintre cele două faze. Diferența de potențial ε la care se stabilește acest echilibru se numește potențial de electrod. Deci condiția de echilibru este:

$$\Delta G + zF\varepsilon = 0 \text{ sau } -\frac{\Delta G}{zF} = \varepsilon \tag{169}$$

Valoarea potențialului chimic la interfață pentru un proces chimic care se petrece la electrod de tipul:

$$Ox + ze^- \rightleftarrows Red \tag{170}$$

este

$$\Delta G = \mu_{red} - \mu_{ox} = \mu^0_{red} - RT \ln a_{red} - \mu^0_{ox} - RT \ln a_{ox} \tag{171}$$

Din relațiile de mai sus rezultă:

$$\varepsilon = \frac{\mu^0_{ox} - \mu^0_{red}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{172}$$

Primul termen din relația (172) este constant pentru un anumit electrod și se numește *potențial normal*. Valoarea potențialului normal la 25°C se numește potențial electrochimic standard ε^0 al electrodului :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (173)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,058}{z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (174)$$

Dacă una din stările *ox* sau *red* este un metal pur activitatea fazei respective este egală cu unitatea.

În pila J. F. Daniell la ambii electrozi are loc cîte un proces de tipul reacției (170). Potențialul de electrod se datorește transferului ionilor din interiorul unei faze în alta care nu se poate măsura.

Potențialul electrozilor formați din metale cu tensiune de dizolvare mare care trimit ioni în soluție și se încarcă negativ în raport cu soluția este negativ. Metalele cu tensiune de dizolvare mică se încarcă pozitiv și potențialul lor de electrod este pozitiv. Deci între doi electrozi, mai pozitiv este cel ce formează polul pozitiv al unei pile (metal nobil).

Forța electromotoare a unei pile cu doi electrozi fără potențial de difuziune se scrie :

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_- + \frac{RT}{zF} \ln a_+ - \frac{RT}{zF} \ln a_- \qquad (175)$$

sau

$$E = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_- \qquad (176)$$

cînd activitățile sînt egale cu unitatea, sau :

$$E^0 = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_- \qquad (177)$$

pentru 25° C, unde E^0 este forța electromotoare standard.

Un calcul mai complet ia în considerare potențialul la interfața celor două soluții (potențialul de difuziune) și potențialul de contact dintre metalul care formează electrozii și conductorii externi (A. N. Frumkin, E. Lange).

Tipuri de electrozi. *Electrozi de tipul întîi.* Electrozii de tipul întîi constau dintr-un conductor metalic cufundat în soluția unui electrolit care conține ionii săi. Astfel, de exemplu, electrozii Cu | $CuSO_4$, Zn | $ZnSO_4$ etc. sînt de tipul întîi. Tot din această categorie face parte electrodul de hidrogen care se poate reprezenta simbolic astfel : H_2 (1 atm) | H_2SO_4.

Metalul este în echilibru cu ionii săi şi reacţia de echilibru se scrie :

$$M^+ + e^- \rightleftarrows M \tag{178}$$

Potenţialul electrochimic al acestui electrod se scrie, considerînd activitatea metalului egală cu unitatea, astfel :

$$E = E^0 + \frac{ET}{zF} \ln a_{M^+} \tag{179}$$

unde z reprezintă numărul sarcinilor implicate în procesul electrochimic.

Electrozilor reversibili în raport cu cationul le corespund, desigur, pile de concentraţie în raport cu cationul sau cu transportul de cationi. Tot electrozi de tipul întîi sînt electrozii reversibili în raport cu anionul. În acest caz, un nemetal A este în echilibru cu anionii săi A^-. Reacţia de echilibru se scrie :

$$A + e^- \rightleftarrows A^- \tag{180}$$

Potenţialul acestui electrod se scrie :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^-} \tag{181}$$

Dacă nemetalul este un element gazos, oxigenul, un halogen, electrozii se numesc electrozi de gaz. Un electrod de oxigen se realizează cu o lamă de platină platinată introdusă într-o soluţie alcalină în care se barbotează oxigen .Reacţia care are loc este următoarea :

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4\ OH^- \tag{182}$$

Electrozi de tipul al doilea. Electrozii de acest tip sînt formaţi dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă. Se comportă ca şi cînd ar fi reversibil în raport cu anionul comun. Din acest tip de electrozi se menţionează electrodul de calomel $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, electrodul de argint $Ag|AgCl|HCl$, electrodul de mercur $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4$. Electrodul de argint constă dintr-o placă de argint în contact cu clorura de argint în soluţie de acid clorhidric. La electrod au loc reacţii inverse : dizolvarea argintului solid şi reacţia sa cu ionii de clor spre a da AgCl insolubilă şi dizolvarea clorurii de argint insolubile :

$$Ag_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + e^- \tag{183}$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)} \tag{184}$$

reacţia totală se scrie :

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^- \tag{185}$$

Deci procesul final constă în ionizarea unui atom de clor, motiv pentru care acest electrod este un electrod reversibil în raport cu anionul.

Potenţialul electrodului de argint de specia a doua se scrie :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \tag{186}$$

Ţinînd seamă de produsul de solubilitate al clorurii de argint :

$$a_{Cl^-}\, a_{Ag^+} = P_{AgCl} \tag{187}$$

se poate scrie din nou :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln P_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E'^0_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \tag{188}$$

ceea ce arată că acest electrod de specia a doua este un electrod reversibil în raport cu anionul. Din aceşti electrozi se poate confecţiona o pilă cu transport de anion. Aceasta se notează simbolic :

$$\mathrm{Ag} \,\big|\, \mathrm{AgCl} \,\big|\, \mathrm{KCl}(c_1) \,\big|\, \mathrm{KCl}(c_2) \,\big|\, \mathrm{AgCl} \,\big|\, \mathrm{Ag} \tag{189}$$

Electrodul acesta este echivalent cu electrodul de clor gazos în care se petrece reacţia :

$$1/2\, Cl_2 + e^- \rightleftarrows Cl^-$$

Elementul normal E. Weston este de tipul al doilea. Pila respectivă se notează :

$$(-)\,\mathrm{Cd\,(amalgan)} \,\big|\, \mathrm{CdSO_{4(s)}} + \mathrm{CdSO_4\ (sol.sat)} \,\big\|\, \mathrm{Hg_2SO_{4(s)}} \,\big|\, \mathrm{Hg}(+) \tag{190}$$

Electrozi de tipul al treilea. Electrozii de acest tip constau dintr-un metal, o sare a sa greu solubilă, o sare cu anion comun cu prima, mai puţin solubilă decît aceasta şi soluţia unei săruri solubile cu cation comun cu a doua. De exemplu :

$$\mathrm{Pb} \,\big|\, \mathrm{PbC_2O_{4(s)}} \,\big|\, \mathrm{CaC_2O_{4(s)}} \,\big|\, \mathrm{CaCl_2\ soluţie} \tag{191}$$

Potenţialul de electrod este :

$$E_{Pb} = E^0_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \tag{192}$$

Ţinînd seama de relaţiile :

$$a_{Pb^{2+}}\, a_{ox^{2-}} = P_{Pbox} \quad \text{şi} \quad a_{Ca^{2+}}\, a_{ox^{2-}} = P_{Caox} \tag{193}$$

potenţialul de electrod al acestuia devine :

$$E_{Pb} = E^0_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Pbox}}{P_{Caox}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \quad (194)$$

Electrodul se comportă ca un electrod reversibil în raport cu anionii Ca^{2+}.

Reacţia totală care are loc se poate scrie :

$$Pb_{(s)} + CaC_2O_{4(s)} \rightleftarrows PbC_2O_{4(s)} + Ca^{2+} + 2e^- \quad (195)$$

care indică un electrod reversibil de Ca^{2+}.

Electrozi de tipul al patrulea. Electrozii de acest tip sînt electrozi de oxido-reducere sau redox. Ei constau din plăci de platină sau aur neatacabil introduse într-o soluţie care conţine un sistem oxido-reducător. Astfel de exemplu sînt :

$$Pt \left| Fe^{2+}/Fe^{3+} \right. ; \quad Pt \left| Ce^{3+}/Ce^{4+} \right. \text{ etc.}$$

Soluţia conţine deci o sare în două trepte de oxidare în echilibru :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \quad (196)$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+} \quad (197)$$

Potenţialul de electrod se poate scrie :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (198)$$

Reversibilitatea dispare cînd una din stările de oxidare dispare. Electrodul metalic nu participă la reacţie, ci indică doar starea echilibrelor de mai sus. Avînd în vedere că procesele care se petrec la electrozii reversibili sînt toate de oxido-reducere, pot fi consideraţi toţi, ca electrozi de oxido-reducere.

Din doi electrozi reversibili se poate construi o pilă reversibilă.

Semnul potenţialului de electrod. Semnul potenţialului de electrod este determinat de tendinţa ionilor de a părăsi metalul sau invers. Metalele care trimit ioni în soluţie au tensiunea de dizolvare mare şi se încarcă negativ în raport cu soluţia, au potenţiale de electrod negative (Na, Mg, Zn). Metalele care au o tensiune de dizolvare mică se încarcă pozitiv în raport cu soluţia, ionii din soluţie se depun pe metale. Aceste metale au potenţiale de electrod pozitive (Cu, Ag, Pt, Au).

În cazul unei pile electrice, la polul negativ are loc procesul de oxidare (anod) şi în notaţia simbolică se aşază în stînga, iar polul pozitiv (catodul), unde au loc procese de reducere se aşază în dreapta.

Posibilitatea unui electrod de a accepta sau a pierde electroni depinde de electrodul al doilea, de natura acestuia. Electrodul Ag|AgCl|KCl(sol) consumă electroni (v. p. 782) cînd face parte din pila (—) Zn | $ZnSO_4$ (sol) | KCl (sol)|AgCl | Ag(+) şi se comportă ca o sursă de electroni în pila

$$(-)\ Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl\ (sol)\,|\,AgNO_3\ (sol)\,|\,Ag(+). \qquad (199)$$

Electrodul negativ este sursa de electroni pe cînd cel pozitiv este consumatorul de electroni.

Electrozi de comparaţie. Forţa electromotoare a unei pile este egală cu diferenţa de potenţial a electrozilor săi. Pentru a afla potenţialul de electrod al unuia din electrozii pilei ar fi suficient să se cunoască potenţialul de electrod al celuilalt, fiindcă forţa electromotoare se poate determina. Potenţialul de electrod al unui singur electrod nu se poate determina. Pentru a înlătura această dificultate, se alege prin convenţie, un electrod standard de referinţă, al cărui potenţial se consideră zero. La acesta se raportează toate celelalte măsurători. Constituind pile cu acest electrod se poate măsura potenţialul altor electrozi.

Ca electrozi de comparaţie se folosesc frecvent : electrodul de hidrogen, electrodul de calomel (normal sau saturat), electrodul de chinhidronă, de sticlă etc.

Se consideră convenţional ca potenţial de electrod zero la o anumită temperatură, potenţialul ce corespunde echilibrului reversibil între hidrogenul gazos la presiunea standard de o atmosferă şi ionii de hidrogen a căror activitate este 1. Acest potenţial se mai numeşte potenţial normal al electrodului reversibil de hidrogen.

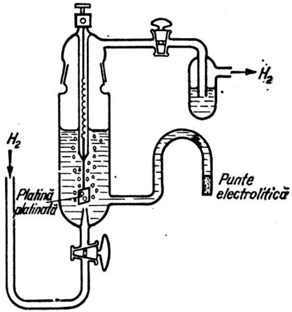


Fig. 318

Electrodul normal de hidrogen. Acest electrod, propus de W. Nernst, constă dintr-o placă de platină platinată cufundată într-o soluţie acidă normală în ioni de hidrogen H^+ ($a_{H^+} = 1$). Prin această soluţie se trece un curent de hidrogen pur la presiunea atmosferică (fig. 318). Hidrogenul molecular se dizolvă în platina spongioasă ca hidrogen atomic. Acesta are tendinţa de a trece în soluţie ca ion de hidrogen, H^+. Hidrogenul se comportă ca un metal. Reacţia chimică se scrie :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 \qquad (200)$$

Pentru un electrod dintr-un metal M în soluția ionilor săi M^+ se construiește pila cu electrodul normal de hidrogen :

$$(-)M \left| M^+_{aq} \right\| H^+(a=1) \left| H_2 \,(1 \text{ atm})\, Pt \,(+)\right. \tag{201}$$

Forța electromotoare E a acestei pile este egală cu potențialul singular al electrodului M, din moment ce potențialul electrodului de hidrogen este zero. Soluția constă din H_2SO_4 2N a cărei activitate în H^+ este $a_{H^+} = 1$. Reacția completă în pila formată mai sus este :

$$M_{red} + zH^+ = M^{n+}_{ox} + 1/2 \;\; zH_{2(g)} \tag{202}$$

Cu activitățile reactanților se poate scrie :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})\;(a_{H_2})^{n/2}}{(a_{red})\;(a_{H^+})^n} \tag{203}$$

sau

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})}{(a_{red})} \tag{204}$$

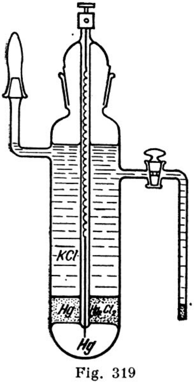


Fig. 319

unde s-a luat în considerare $a_{H_2} = a_{H^+}$, prin definiție. Raportul RT/F variază cu temperatura. În relația (204), E reprezintă potențialul de oxido-reducere al unui electrod reversibil pentru activități arbitrare ale formei oxidate și reduse, iar E^0 este potențialul de oxidare normal, cînd activitățile tuturor substanțelor sînt egale cu unitatea.

Electrodul de calomel (W. O s t w a l d — 1890). Electrodul de calomel (fig. 319) constă dintr-un vas de sticlă pe fundul căruia se găsesc 1—2 cm³ Hg foarte curat, în care pătrunde un fir de platină sudat în peretele unui tub de sticlă. Peste mercur se găsește o pastă de Hg_2Cl_2, Hg și KCl. Peste acestea se toarnă o soluție de KCl de concentrație normală sau saturată. Printr-un sifon electrolitic la capătul căruia se găsește o masă poroasă se pune în legătură cu un electrod al cărui potențial urmează să fie măsurat.

Potențialele electrodului de calomel față de cel de hidrogen sînt : $E = 0{,}3338$ V la 25°C pentru cel cu KCl 0,1N ; $E = 0{,}282$ V la 25°C pentru cel cu KCl 1N și $E = 0{,}250$ V la 25°C pentru cel cu KCl saturat. Curent, se folosește electrodul saturat. La aceste valori se fac corecții de temperatură.

Electrodul de argint. Acest electrod este de tipul al doilea ca și cel de calomel. Potențialul de electrod al acestora nu variază apreciabil sub acțiunea unui curent moderat. Electrodul de argint-clorură de argint se scrie simbolic astfel:

$$\text{Ag}\,\Big|\,\text{AgCl solid}\,\Big|\,\text{KCl (soluție) sau HCl} \tag{205}$$

Se acoperă un fir de platină cu un strat de argint prin electroliză. Se îmbracă firul în Ag_2O pur. Acest oxid este redus la 430°C și argintul clorurat electrolitic este introdus într-o soluție de KCl sau HCl. Se admite la început că potențialul electrodului de argint este:

$$E = E^0 + 0{,}059 \text{ lg } [\text{Ag}^+] \tag{206}$$

Deoarece soluția este saturată, din valoarea produsului de solubilitate rezultă concentrația ionilor de argint:

$$[\text{Ag}^+]\ [\text{Cl}^-] = P_{\text{AgCl}} \tag{207}$$

de unde:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{P_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \tag{208}$$

Înlocuind în relația (206) $[Ag^+]$ prin valoarea sa din relația (208) se obține:

$$E = E^0 + 0{,}059 \text{ lg } \frac{P_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = E^0 + 0{,}059 \text{ lg } P_{\text{AgCl}} - 0{,}059 \text{ lg } [\text{Cl}^-] =$$

$$= E_1^0 - 0{,}059 \text{ lg } [\text{Cl}^-] \tag{209}$$

Abstracție făcînd de valoarea E^0, expresia potențialului de electrod coincide cu cea a electrodului reversibil de clor. Deci orice electrod metalic reversibil în contact cu o sare a sa greu solubilă și cu soluția saturată a acestei sări, poate fi considerat un electrod reversibil în raport cu anionul sării respective, dar cu alt potențial normal de electrod. Clorura de potasiu care se găsește în jurul electrodului împiedică creșterea concentrației ionilor de argint la electrozi, care ar putea face electrodul mai pozitiv și s-ar polariza. De aceea clorura de argint sau sarea solidă și clorura de potasiu se numește depolarizant și electrodul se numește nepolarizabil.

De acest tip mai sînt electrozii de oxid, al căror potențial este determinat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție și servesc la determinarea *p*H-ului (electrodul de antimoniu, de oxid de mercur etc.). Cu electrozii de tipul al II-lea, se pot construi pile cu un singur electrolit (de exemplu: $(Pt)H_2|$ HCl sol. $AgCl|Ag$, fără potențial de difuziune, potrivite pentru compararea exactă a potențialelor de electrod.

Potențiale standard. Valorile potențialelor normale determinate în raport cu electrodul normal de hidrogen nu sînt potențiale absolute, ci sînt potențiale relative. Nu se poate pune problema determinării valorii potențialelor absolute. Potențialele normale relative determinate la 25°C se mai numesc potențiale electrochimice standard (tabelul 192) și se determină în raport cu $E^0_{H_2} = 0{,}0$ sau în scara hidrogenului.

Tabelul 192. **Potențiale de reducere standard E^0_{el} ale elementelor în scara de hidrogen la 25° C**

Nr. crt.	Electrod	Reacția	E^0_{el}, V
1	Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	−3,024
2	Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,932
3	K^+/K	$K^+ + e^- = K$	−2,924
4	$1/2\ Ba^{2+}/1/2\ Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,90
5	$1/2\ Ca^{2+}/1/2\ Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
6	Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
7	$1/3\ Al^{3+}/1/3\ Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−2,35
8	$½\ Mg^{2+}/½\ Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,34
9	$½Zn^{2+}/½Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,761
10	$½Cd^{2+}/½Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,402
11	$½Fe^{2+}/½Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440
12	$½Ni^{2+}/½Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
13	Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,04
14	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,141
15	$H^+/½H_2$ (Pt)	$2H^+ + 2e^- = H_2$	±0,00
16	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + 1e^- = Cu^+$	+0,18
17	Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0,2
18	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,2
19	$Cl^-/AgCl(s)/Ag$	$AgCl + 1e^- = Ag + Cl^-$	+0,222
20	$½Cu^{2+}/½Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,340
21	$I_2(s)$ (Pt)/I^-	$½I_2 + 1e^- = I^-$	+0,536
22	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$	+0,77
23	Ag^+/Ag	$Ag^+ + 1e^- = Ag$	+0,799
24	Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,799
25	$O_2(g)$ (Pt)/HO^-	$½O_2 + H_2O + 2e^- = 2HO^-$	+0,80
26	Hg^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854
27	$Br_2(l)$ (Pt)/Br^-	$½Br_2 + e^- = Br^-$	+1,07
28	$4OH^-/O_2 + 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+1,23
29	Tl^{3+}/Tl^+	$Tl^{3+} + 3e^- = Tl$	+1,24
30	$MnO_2 + 4H^+/Mn^{2+} + 2H_2O$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,35
31	$Cl_2(g)$(Pt)/Cl^-	$½Cl_2 + e^- = Cl^-$	+1,36
32	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,42
33	$PbO_2 + 4H^+/Pb^{2+} + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,44
34	$MnO_4 + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O$	$MnO_4 + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
35	Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + 1e^- = Ce^{3+}$	+1,6
36	$MnO_4^- + 4H^+/MnO_2 + 2H_2O$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,63
37	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^2/PbSO_4 + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,66
38	$H_2O_2 + 2H^+/2H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,8
39	Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^3 + 1e^- = Co^{2+}$	+1,8
40	$O_3 + 2H^+/O_2 + H_2O$	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+1,9

Pe baza valorilor potențialelor standard, metalele se înșiră într-o serie numită seria tensiunilor (A. Volta). Semnificația acestei serii constă din posibilitatea unui metal din stînga seriei de a dezlocui, din soluția ionilor săi, un alt metal, primul trecînd în soluție și al doilea depunîndu-se pe electrod. Metalele comune care au caracter reducător, adică cedează ușor electroni și trec în ioni pozitivi, au potențiale mari negative. Metalele nobile au caracter oxidant, trec greu în ioni, se reduc ușor captînd electroni și posedă potențiale pozitive.

Cu cît două elemente cu care se formează doi electrozi ce pot constitui o pilă sînt mai îndepărtate în serie, cu atît forța ei electromotoare este mai mare.

Potențialele standard se referă la o soluție apoasă. În alte soluții valorile potențialelor standard se schimbă, motiv pentru care prevederile pe baza seriei tensiunilor pot să nu fie valabile. Spre a trece de la potențialele de reducere la cele de oxidare se inversează reacțiile și semnul potențialului.

Cu cît două metale au potențiale de electrod mai îndepărtate se scot din soluție mai ușor. Ca reacția să fie evidentă ele trebuie să difere cel puțin prin 0,4 V. Poziția hidrogenului indică faptul că toate metalele cu potențial mai negativ se dizolvă în acizi cu dezvoltare de hidrogen. Considerațiile de mai sus ce derivă din seria tensiunilor, se aplică numai la procese reversibile, or o serie de procese de electrod sînt ireversibile.

Variația potențialelor de electrod cu concentrația. Expresia potențialului de electrod:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităților reactanților}}{\text{produsul activităților rezultanților}} \tag{210}$$

se referă la o reacție reversibilă:

$$2\,M^{z+} + ze \rightleftarrows M_2 \tag{211}$$

Pentru un cation care formează un electrod reversibil, de pildă cuprul a cărui reacție se scrie:

$$Cu^{2+} + 2\ e \rightleftarrows Cu \tag{212}$$

expresia de mai sus devine:

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \tag{213}$$

Fiindcă activitatea cuprului este constantă la temperatură constantă, se poate considera arbitrar egală cu 1. Deci se poate scrie pentru temperatura obişnuită :

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} = E^0 + \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}16}{2 \cdot 96500} \lg a_{Cu^{2+}} =$$

$$= E^0_{Cu} + 0{,}02958 \lg a_{Cu^{2+}}$$

Descreşterea activităţii cuprului de 10 ori, face ca potenţialul de electrod al acestuia să scadă cu 0,02958 V. Scăzînd activitatea ionilor de 100 ori, pentru ionii monovalenţi, potenţialul de electrod scade cu 0,1183 V, iar al unui ion bivalent cu 0,05916. V. Potenţialul normal de electrod al cuprului fiind 0,345 V, trecerea la concentraţia 10^{-7} ion- g/l face ca potenţialul electrodului de cupru să scadă la 0,135 V. Măsurarea potenţialului permite măsurarea unor concentraţii foarte mici.

Starea de echilibru şi potenţialele standard. Potenţialul de electrod standard, este legat de entalpia liberă standard $\Delta G^0 = -zFE^0$. Se înţelege că această mărime standard variază cu concentraţia şi temperatura.

La introducerea unui electrod în soluţia ionilor altui metal, dacă electrodul este mai puţin nobil decît metalul în soluţia ionilor căruia a fost introdus, are loc scoaterea sa din soluţie. Concentraţiile sau activităţile la care se stabileşte echilibrul indică felul în care se deplasează acest echilibru. Activităţile pot fi calculate cu ajutorul potenţialelor de electrod standard. Condiţia de echilibru este ca potenţialele celor două specii de ioni din soluţie să fie egale $E_1 = E_2$, în care 1 şi 2 se referă la speciile de ioni. Deci se poate scrie :

$$E^0_1 + \frac{2{,}3\ RT}{z_1 F} \lg a_1 = E^0_2 + \frac{2{,}3\ RT}{z_2 F} \lg a_2 \tag{214}$$

sau

$$\lg \frac{(a_2)^{1/z_2}}{(a_1)^{1/z_1}} = \frac{(E^0_1 - E^0_2) F}{2{,}3RT} \tag{215}$$

şi dacă $z_1 - z_2 = z$, se obţine :

$$\lg \left(\frac{a_1}{a_2}\right) = \frac{(E^0_2 - E^0_1) zF}{2{,}3RT} \tag{216}$$

Pentru un electrod de fier ($E^0_{Fe} = -0{,}44$ V) în soluţia de sulfat de cupru ($E^0_{Cu} = 0{,}34$ V), raportul de mai sus se scrie :

$$\lg \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) = \frac{E^0_{Fe} - E^0_{Cu}}{0{,}030}, \text{ de unde } \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 10^{-26}$$

Relaţia aceasta arată că se poate considera că a avut loc înlocuirea completă a cuprului din soluţie.

Electrozi de gaz. Gazele pot produce potenţiale de electrod prin intermediul unui metal indiferent, ce nu ia parte la procesul de electrod ci favorizează trecerea gazului neconductor în anioni la electrod. Pentru electrodul de hidrogen $(Pt)H_2 | sol\ H^+$, metalul cedează soluţiei ioni de hidrogen, încărcîndu-se negativ. Dacă se scrie procesul de la electrod ca o reducere :

$$2H^+ + 2e = H_2 \tag{217}$$

atunci potenţialul de electrod devine :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(p_{H_2})} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(p_{H_2})} \tag{218}$$

Deoarece $E_H^0 = 0$ (prin convenţie) se obţine :

$$E_H = \frac{2,303\ RT}{2F} \lg \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}} \tag{219}$$

şi la 25°C :

$$E_H = 0,059 \lg a_{H^+} - 0,029 \lg p_{H_2} \tag{220}$$

Pentru 760 mm Hg, $p_{H_2} = 1$, se scrie :

$$E_H = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 pH \tag{221}$$

Electrodul de oxigen poate fi reprezentat prin procesul următor :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4\,HO^- \tag{222}$$

Oxigenul trimite în soluţie, prin intermediul electrodului, anioni HO^-. Potenţialul electrodului se scrie :

$$E_{O_2} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{(a_{HO^-})^4} = 0,401 + 0,015 \lg p_{O_2} - 0,059 \lg a_{HO^-} \tag{223}$$

Acest electrod nu este reproductibil. Au loc şi alte procese la suprafaţa electrodului.

Pila oxigen-hidrogen. Cu electrozii de mai sus se poate forma o pilă :

$$(-)\ Pt(H_2) \Big|\ \text{soluţie acidă sau bazică}\ \Big| (O_2)\ Pt\ (+) \tag{224}$$

Forţa electromotoare a pilei, ţinînd seama de produsul ionic al apei, este determinată de ionii $[H^+]$ şi $[HO^-]$ şi depinde de temperatură şi presiune :

$$E = E_{O_2} - E_{H_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{(a_{HO^-})^4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} =$$

$$= E_{O_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2O}}{a_{O_2}^{1/4}\ a_{H_2}^{1/2}} \tag{225}$$

La 25°C şi presiunea atmosferică, forţa electromotoare a acestei pile este $-1{,}23$ V.

Pile de concentraţie. Pilele formate din doi electrozi identici care diferă prin concentraţia soluţiei de electrolit din jurul electrozilor se numesc pile de concentraţie (fig. 320). Curentul, care se naşte, se datoreşte tendinţei celor două soluţii de a ajunge la aceeaşi concentraţie. La unul din electrozii pilei din figură se dizolvă argint, formîndu-se ioni Ag^+, la celălalt, se depune Ag, descărcîndu-se ioni. Prin diafragmă se transferă un număr de ioni NO_3^- de la un electrod la celălalt. Pila se poate reprezenta simbolic astfel :

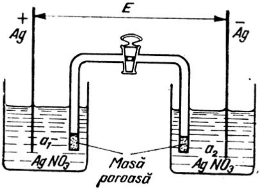


Fig. 320

$$(-)\ Ag \left| AgNO_3(a_1) \overset{E_j}{\Big\|} AgNO_3(a_2) \right| Ag\ (+) \tag{226}$$

Dacă $a_1 < a_2$ electrodul din stînga are potenţialul mai mic şi formează anodul şi invers. Electrodul cufundat în soluţia mai concentrată emite în soluţie mai puţini ioni decît cel cufundat în soluţia mai diluată, al doilea se va încărca deci negativ. Apare o diferenţă de potenţial la contactul lichidelor de concentraţii diferite, numită potenţial de contact lichid, potenţial de difuziune sau potenţial de joncţiune al lichidelor. Forţa electromotoare a pilei se scrie :

$$E = E_1 - E_2 + E_j \tag{227}$$

sau cu relaţia lui W. Nernst se poate obţine :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left(E^0_{Ag} + \frac{RT}{zF} \ln a_1\right) + E_j = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_j \tag{228}$$

Potenţialul de joncţiune E_j. Fie a_1 şi a_2 activităţile soluţiilor în contact cu peretele poros din pila de concentraţie (226), u_a şi u_c mobilităţile absolute ale anionului şi cationului. Se presupune că trebuie să treacă prin soluţie un faraday. Pentru aceasta vor trece $\frac{n_a}{\nu_-}$ anioni gram şi $\frac{n_c}{\nu_+}$ cationi gram într-un sens şi în celălalt, unde n_a şi n_c sînt numerele de transport ale anionului şi cationului, iar ν_- şi ν_+ sînt valenţele anionului şi cationului. Dacă se notează cu a_1^+ şi a_2^+ activităţile cationului în cele două soluţii şi cu a_1^- şi a_2^- activităţile anionului în cele două soluţii, variaţia entalpiei libere la trecerea unui faraday se scrie :

$$-\Delta G = \frac{n_a}{\nu_-} RT \ln \frac{a_1^-}{a_2^-} + \frac{n_c}{\nu_+} RT \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} \tag{229}$$

Întrucît lucrul electric este $E_j F = -\Delta G$ se obține :

$$E_j = \frac{RT}{F}\left(\frac{n_c}{\nu_+}\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} + \frac{n_a}{\nu_-}\ln\frac{a_1^-}{a_2^-}\right) = \frac{u_a - u_c}{u_a + u_c}\,\frac{RT}{\nu F}\ln\frac{a_1}{a_2} \tag{230}$$

unde s-a ținut seama de mobilități și s-au considerat activitățile medii ale electrolitului ($a_1^+ a_1^- = a_1^2$ și $a_2^+ a_2^- = a_2^2$) și un electrolit binar de valență $\nu_+ = \nu_-$. Aceasta pentru motivul că activitatea ionilor separați nu are semnificație. Înlocuindu-se în relația (230) se obține :

$$E = \frac{2u_a}{u_a + u_c}\,\frac{RT}{\nu F}\ln\frac{a_1}{a_2} \tag{231}$$

Pilele de concentrație servesc la determinarea activităților, respectiv la determinarea concentrațiilor necunoscute. Dacă într-un electrod concentrația este cunoscută și în altul necunoscută se măsoară forța electromotoare a pilei. Potențialele de contact lichid se pot anula sau micșora folosind o punte electrolitică cu clorură de potasiu concentrată, ai cărei ioni au viteze foarte apropiate.

Pilele de concentrație fără transport sînt pile fără potențial de joncțiune. O astfel de pilă se poate construi cînd se realizează un electrod reversibil atît în raport cu anionul cît și în raport cu cationul. O astfel de pilă este pila dublă formată din două pile montate în opoziție. O astfel de pilă se notează simbolic astfel :

$$\underset{}{Zn}\left|\underset{a_1}{ZnCl_2, Hg_2Cl_2}\right|\underset{a_1 > a_2}{Hg - Hg}\left|\underset{a_2}{Hg_2Cl_2,\ ZnCl_2}\right|Zn \tag{232}$$

Soluțiile de $ZnCl_2$ de concentrații diferite sînt saturate cu $HgCl_2$ care se găsește și solidă. Ionii nu pot migra.

Forța electromotoare a pilei duble se scrie :

$$E_D = E_1 - E_2 = \left(E^0_{Zn} - \frac{2\cdot 2{,}303\,RT}{2F}\lg a_1\right) -$$

$$-\left(E^0_{Zn} - \frac{2\cdot 2{,}303\,RT}{2F}\lg a_2\right) = \frac{2{,}303\,RT}{F}\lg\frac{a_2}{a_1} \tag{233}$$

unde a_1 și a_2 sînt activități medii ale ionilor, de unde apare și coeficientul 2 din relația (231).

OXIDARE ȘI REDUCERE

Se înțelege prin *oxidare* combinarea unei substanțe cu oxigenul sau pierderea de hidrogen. Prin oxidare se mai înțelege o creștere a valenței pozitive a elementului. În acest sens, de exemplu, arderea antimoniului

în clor, a staniului în clor, combinarea sulfurii de arsen (III) cu sulf sînt reacții de oxidare:

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3 \;; \quad Sn + 2\,Cl_2 = SnCl_4 \;; \; As_2S_3 + 2S = As_2S_5$$

Tot o oxidare înseamnă pierderea hidrogenului de către hidroxilamină pentru a se forma acid hipoazotos:

$$2HO - NH_2 + O_2 = HO - N = N - OH + 2H_2O$$

Se înțelege de asemenea prin oxidare o scădere a valenței negative. *Reducerea* este un proces prin care un compus pierde oxigen sau alt element electronegativ cîștigă hidrogen. Se mai numește reducere procesul în care valența pozitivă a unui element scade sau crește valența negativă a sa. Procesele de oxidare sînt întotdeauna însoțite de cele de reducere și invers. Pentru aceste motive ele se numesc reacții de oxido-reducere. Substanțele: oxid de fier (III), clor, fluor, oxigen etc. se numesc agenți oxidanți. Ei se reduc în procesul de oxido-reducere. Substanțele: hidrogen, carbon, oxid de carbon etc. se numesc agenți reducători. Ei se oxidează în procesele de oxido-reducere. Oxidarea și reducerea se poate realiza prin reacții chimice, disociere termică, pe cale electrochimică.

W. Ostwald (1853 – 1932), L. V. Pissarjevski (1874 – 1938) și alții au interpretat procesele de oxido-reducere din punctul de vedere al teoriei electronice. Se numește oxidare, un proces în care o substanță pierde electroni și reducere, un proces în care o substanță cîștigă electroni. Se obișnuiește a se nota pierderea sau cîștigul de electroni astfel:

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \text{ sau invers } Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \tag{234}$$

Reacțiile de oxido-reducere se scriu însă împreună, doarece electronii pe care-i pierde un element, cînd se oxidează, trebuie să fie primiți concomitent de alt element care se reduce. Pentru un caz general se poate scrie:

$$A^{m+}_{red_2} + B^{p+}_{ox_1} \rightleftarrows A^{(m+n)+}_{ox_2} + B^{(p-n)+}_{red_1} \tag{235}$$

Reacțiile de oxido -reducere se scriu complet sau ionic, astfel:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Pentru a afla coeficienții reacției de oxido-reducere se ține seama de faptul că numărul de electroni cedați trebuie să fie egal cu al celor acceptați, întrucît electronii nu pot exista liberi în soluție. Pentru reacția de oxido-reducere de mai sus, se pot scrie reacțiile parțiale:

$$Mn^{7+} + 5\,e \rightarrow Mn^{2+} \;\Big|\; 1$$

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \;\Big|\; 5$$

Se observă că trebuie înmulţiţi ionii de fier cu 5 spre a obţine egalitatea electronilor primiţi şi pierduţi. Se ţine seama şi de regula conservării sarcinilor : suma algebrică a sarcinilor din membrul întîi este egală cu suma algebrică a sarcinilor ionilor din membrul al doilea. Pentru a avea 17 sarcini pozitive în membrul al doilea este necesar să se ia 8 ioni de hidrogen.

În cele de mai sus s-a folosit noţiunea de stare de oxidare (număr, treaptă de oxidare sau valenţă electrochimică). Obişnuit, acest calcul se face mintal folosind noţiunea de stare de valenţă. Astfel, pentru reacţia :

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

se raţionează astfel : arsenul din starea de valenţă plus trei $(As^{3+})_2\ (S^{2-})_3$ în trisulfura de diarsen se oxidează la starea de valenţă plus cinci în acidul arsenic ($H_3^+\ As^{5+}\ O_4^{2-}$) pierzînd doi electroni. Fiindcă există doi atomi de arsen se pierd patru electroni. Totodată sulful din starea de valenţă minus doi în trisulfura de diarsen se oxidează la starea de valenţă plus şase prin pierderea a opt electroni. Existînd trei atomi de sulf în trisulfură se pierd 24 electroni. În total se pierd 28 electroni. Acidul azotic, oxidantul, se ia de 28 de ori. Întrucît azotul din starea de valenţă plus cinci în acidul azotic trece în starea de valenţă plus patru în dioxidul de azot prin cîştigul unui electron, se ia trisulfura de diarsen o singură dată.

Oxidarea şi reducerea se pot face electrolitic. Aceste fenomene, mai ales în cazurile cu caracter practic, sînt ireversibile. Întrucît catodul este donor de electroni, aici au loc reduceri electrolitice (reduceri catodice) :

$$B^{z+} + z\ e^- = B$$

Întrucît anodul este acceptor de electroni, la anod au loc oxidări electrolitice (oxidări anodice) :

$$A^{z-} - z\ e^- = A$$

Diferenţa între acest sistem de oxido-reducere şi cele de mai sus constă în faptul că reacţiile se petrec în locuri diferite. Reacţiile care au loc la electrozii unor pile sînt reacţii de oxidare şi reducere în care are loc un transfer de sarcini între un metal şi ionii săi. Aceste reacţii au loc separat şi simultan la electrozii pilei. În aceste condiţii procesele de oxido-reducere sînt reversibile.

O reacţie chimică de oxido-reducere de exemplu oxidarea clorurii de staniu (II) cu clorură de fier (III) conform schemei ionice :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

poate fi descompusă în două procese separate :

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftarrows 2Fe^{2+}$$

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2\ e$$

Fiecare din aceste reacţii reprezintă un proces de oxido-reducere. Ca reacţiile să poată avea loc este necesar ca într-un mod oarecare electronii să poată circula de la un sistem la altul. Prin simpla introducere a unui electrod neatacabil (Pt, Au, Pd, Ir) într-o soluţie care conţine un amestec de ioni ai unui metal în două trepte de valenţă ia naştere un electrod de oxido-reducere. Electrozii au singurul scop de a favoriza trecerea de electroni de la un electrod la altul în cazul formării unei pile de oxido-reducere. Aceasta se notează, în exemplul de mai sus astfel:

$$(-)\ (Pt)\left|\underset{1}{Sn^{2+}(sol)},\ \underset{1}{Sn^{4+}(sol)}\right\|\underset{2}{Fe^{2+}(sol)},\ \underset{2}{Fe^{3+}(sol)}\Big|\ (Pt)\ (+) \tag{236}$$

Potenţial de oxido-reducere. Pentru reacţia:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \tag{237}$$

expresia potenţialului de electrod redox se scrie:

$$E_{redox} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităţilor speciilor oxidate}}{\text{produsul activităţilor speciilor reduse}} \tag{238}$$

sau la 25°C:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg (a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}) \tag{239}$$

dn consecinţă, potenţialul de oxido-reducere al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} depinde de raportul activităţilor ionilor formei oxidate şi reduse (fig. 323).

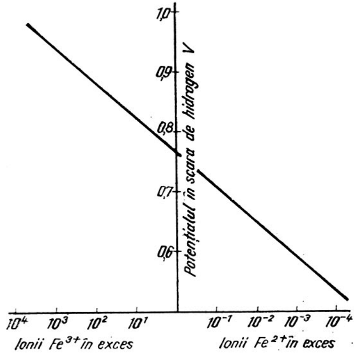


Fig. 323

Măsurarea potenţialelor electrozilor de oxido-reducere se face faţă de electrodul de hidrogen. Potenţialele normale de oxido-reducere determinate faţă de electrodul de hidrogen la 25°C se numesc potenţiale standard de oxido-reducere (tabelul 193). Acestea deşi au valori relative, totuşi reprezintă o măsură a capacităţii de oxidare a sistemelor de oxido-reducere.

Starea de echilibru a procesului care are loc în pila (236) se discută calitativ astfel: dacă o soluţie de ioni de staniu divalent şi tetravalent de activităţi egale ($E^0 = 0,154$ V) este turnată [sau dacă se formează cu ea

Tabelul 193. **Potenţiale redox standard în scara hidrogenului la 25°C**

Procesul de electrod	E^0, V	Procesul de electrod	E^0, V
Co^{2+}/Co^{3+}	+1,8	$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$	+,070
Pb^{2+}/Pb^{4+}	+1,8	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e$	+0,68
$PbSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$	+1,68	$[Fe(CN)_6]^{1-}/Fe(CN)_6]^{-3}$	+0,49
Mn^{2+}/Mn^{3+}	+1,5	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,401
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+1,44	Cu^+/Cu^{2+}	+0,17
Ce^{3+}/Ce^{4+}	+1,4	Sn^{2+}/Sn^{4+}	+0,154
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + 7H^+ + 3e$	+1,44	Ti^{3+}/Ti^{+}	−0,04
Tl^+/Tl^{3+}	+1,22	Ti^{2+}/Ti^{3+}	−0,37
$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e$	+0,95	Cr^{2+}/Cr^{3+}	−0,4
Hg_2^{2+}/Hg^{2+}	+0,92	$IO_3^- + 2OH^- \rightleftharpoons IO_4^- + H_2O + 2e$	−0,68
Fe^{2+}/Fe^{3+}	+0,74		

o pilă ca (236)] într-o soluţie de ioni de fier divalent şi trivalent de activităţi egale ($E^0 = 0{,}771$ V) sistemul ultim se reduce, adică el captează electroni, sau ionii de fier trivalent se transformă în ioni de fier divalent, iar primul sistem se oxidează, adică pierde electroni, ionii de staniu divalent trecînd în ionii de staniu trivalent pînă cînd cele două potenţiale reversibile devin egale. Pentru reacţia de la pagina 794 se poate scrie:

$$E_{redox} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2} \tag{240}$$

unde

$$E_0 = E^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - E^0_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = \frac{RT}{zF} \ln K \tag{241}$$

şi

$$K = \frac{a_{Sn^{4+}}\, a^2_{Fe^{2+}}}{a_{Sn^{2+}}\, a^2_{Fe^{3+}}} = 2{,}3 \cdot 10^{21}$$

Această relaţie arata că un exces de ioni de staniu divalent reduce practic complet ionii de fier trivalent la ioni de fier divalent, iar un exces de ioni de fier trivalent oxidează practic complet ionii de staniu divalent, la staniu tetravalent. Cu cît diferenţa dintre potenţialele standard de oxido-reducere este mai mare, cu atît procesul de oxido-reducere este mai complet. Fiecare electrod cu potenţial standard de oxido-reducere mai negativ acţionează ca reducător asupra unui alt electrod mai pozitiv.

Apariţia unui potenţial redox la un electrod indiferent în contact cu ionii unui sistem redox se poate explica prin intervenţia ionilor de hidrogen din dizolvant. Sistemul redox al ionilor respectivi cuplat cu al

ionilor de hidrogen din apă se poate scrie, de pildă, pentru sistemul ionilor de fier divalent şi trivalent astfel :

$$Fe^{2+} + H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 1/2\, H_2 \tag{242}$$

Această reacţie se poate realiza şi cu o pilă în care unul din electrozi este cel de hidrogen şi celălalt este electrodul redox format din ionii de fier divalent şi trivalent ;

$$(-)\ (Pt)H_2\,(1\ atm)\ H^+\ (a = 1) \Big\| Fe^{2+},\ Fe^{3+}(Pt)\ (+) \tag{243}$$

Reacţia (242) are constanta de echilibru :

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\ [H_2]^{1/2}}{[Fe^{2+}]\ [H^+]} \tag{244}$$

Aceasta arată că în orice electrod redox există o concentraţie de hidrogen gazos dată de o constantă asemănătoare celei de mai sus. Potenţialul electrodului de hidrogen este :

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \tag{245}$$

şi ţinînd seama de constanta de mai sus, se poate scrie

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \tag{246}$$

Relaţia arată că potenţialul redox nu poate fi mai negativ decît potenţialul unui electrod de hidrogen reversibil la presiunea de o atmosferă în aceeaşi soluţie, dacă toate componentele sînt în echilibru. Dacă ar fi mai negativ, presiunea ar fi mai mare decît o atmosferă, sistemul ar degaja hidrogen, s-ar naşte ioni de hidrogen şi concentraţia relativă a formei oxidate şi reduse se modifică pentru ca electrodul de hidrogen să ia potenţialul sistemului redox. În soluţii acide substanţele reducătoare nu sînt stabile, se degajă hidrogen. În soluţii alcaline se pot realiza potenţiale redox mai negative, sisteme mai reducătoare fără a se degaja hidrogen. Mediul alcalin este indicat pentru reduceri puternice.

Pentru sistemele oxidante, forma oxidată a sistemelor redox oxidează ionii OH^- ai apei, degajînd oxigen pînă cînd potenţialul electrodului de oxigen (OH^-/O_2), $E^0 = 0{,}401$ devine egal cu al sistemului redox. Deci pentru toţi componenţii în echilibru, un sistem redox nu poate avea potenţial mai mare decît al electrodului reversibil de oxigen cu presiunea de o atmosferă în acea soluţie. Substanţele oxidante sînt stabile în mediu acid. În prezenţa altor fenomene (supratensiune) cele de mai sus nu sînt perfect valabile.

Electrodul de chinhidronă (E. Biilmann — 1921). Electrodul de chinhidronă constă dintr-un fir de platină introdus în soluţia al cărui pH se cercetează, căreia i s-a adăugat puţină hidrochinonă întrucît aceasta este puţin solubilă şi soluţia devine uşor saturată. Se scrie reacţia :

$$\underset{ox}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows \underset{red}{C_6H_4(OH)_2} \tag{247}$$

sau

$$OX + zH_2 = Red \tag{248}$$

Conform legii maselor se obţine :

$$a_{H_2} = K \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{249}$$

Electrodul redox poate fi considerat un electrod de hidrogen.
Se poate scrie :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \tag{250}$$

Acest potenţial redox este funcţie de pH-ul soluţiei. Dacă concentraţiile celor două forme sînt aceleaşi, potenţialul electrodului de chinhidronă depinde numai de ionii $[H^+]$ ca şi cel al electrodului de hidrogen şi serveşte la determinarea acestei concentraţii. Potenţialul electrodului de chinhidronă la 25°C, este: $E = 0{,}6494 - 0{,}0591\ p\mathrm{H}$. În mediu alcalin raportul între forma oxidată şi redusă se schimbă apreciabil aşa că la un $p\mathrm{H} > 8$ electrodul dă erori (eroarea alcalină). Asupra activităţilor influenţează şi sărurile (eroarea de sare) (fig. 322).

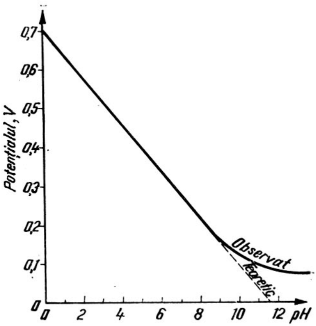


Fig. 322

Aplicaţii ale măsurătorilor potenţiometrice. Cele mai importante aplicaţii ale măsurătorilor potenţiometrice se referă la determinarea constantelor de echilibru, determinarea solubilităţii substanţelor greu solubile, determinarea coeficientului de activitate, determinarea electrometrică a pH-ului, determinarea numerelor de transport, determinarea numărului de coordinaţie, titrări potenţiometrice etc.

Măsurarea electrometrică a pH-ului. Pentru a se măsura pH-ul este necesară construirea unei pile de forma :

Electrod indicator al $[H^+]$ | sol. H^+ (x) | KCl sat | electrod de comparaţie.

Drept electrod de comparaţie se foloseşte cel de calomel. Ca electrod indicator al ionilor de hidrogen se poate folosi electrodul de hidrogen, de chinhidronă, de sticlă etc. În cazul electrodului de hidrogen pila de mai sus ia forma :

$$(-)\,(Pt)\,H_2 \left| \text{sol}\, H^+\,(x) \right| \text{KCl sat} \left| \text{KCl}\,(0{,}1\,N)\;Hg_2Cl_2 \right| Hg\,(+) \quad (251)$$

Reacţia chimică furnizoare de curent se scrie :

$$Hg_2Cl_2 + H_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2\,Hg + 2H^+ + 2Cl^- + 2H_2O \quad (252)$$

Pentru a_{H_2O} constant şi în condiţii standard ($p_{H_2} = 1$ at m), se obţine :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + \Sigma E_d \quad (253)$$

unde E_i sînt potenţialele de difuziune, a_{H^+} activitatea ionilor de hidrogen în soluţia de cercetat (x) şi a_{Cl^-} activitatea ionilor de clor în soluţia KCl 0,1N. Pentru acelaşi electrod de comparaţie activitatea a_{Cl^-} este constantă. Potenţialul standard al pilei E^0 şi potenţialele de difuziune, pot fi măsurate cu o soluţie de concentraţie cunoscută în ioni de hidrogen în compartimentul x, măsurînd forţa electromotoare a pilei. În aceste condiţii se obţine :

$$E = E' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E' + \frac{RT}{0{,}4343\,F} pH \quad (254)$$

Valoarea lui E', care totalizează constantele de mai sus (termenul în a_{Cl^-}, potenţialele standard E^0 al pilei şi potenţialele de difuziune, condiţii standard, soluţii diluate) variază cu temperatura (în condiţii standard, la 25°C = = 0,3376 V). Prin urmare în condiţii standard pH-ul devine :

$$pH = \frac{E - 0{,}3376}{0{,}05914} \quad (255)$$

Aceeaşi relaţie se obţine dacă se scrie diferenţa potenţialelor de electrod :

$$E = E_{calomel} - E_H = E_{calomel} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (256)$$

sau în condiţii standard (25°C) şi logaritmi zecimali :

$$pH = \frac{E - E_{calomel}}{0{,}05918} \quad (257)$$

Pentru celule cu rezistenţă interioară sub 100 000 Ω se foloseşte metoda compensaţiei. Firul potenţiometric se poate înlocui cu două cutii cu rezistenţe decadice, *1* şi *2* etalonate şi identice. Puntea se etalonează cu un element Weston branşat la bornele *3*, *4* astfel încît în momentul compensării forţei electromotoare a acestuia fapt observat prin scăderea la zero a curentului în galvanometrul *7*, rezistenţa cutiei decadice *1* să fie introdusă complet în circuit prin scoaterea ploturilor, iar *2* complet scoasă ceea ce se realizează manevrînd rezistenţa *5*. Pila de cercetat, ce conţine soluţia cu ioni de hidrogen se introduce în circuitul *3*, *4* şi se manevrează ploturile cutiilor cu rezistenţe astfel ca rezistenţa scoasă din circuit la cutia decadică *1* să fie introdusă la cutia decadică *2* (fig. 323). În acest fel rezistenţa totală din circuitul acumulatorului *6* nu se modifică.

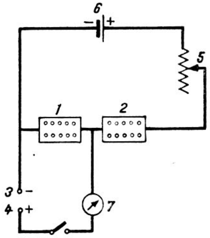


Fig. 323

Pentru a măsura *p*H-ul cu un electrod de sticlă se construiesc pile de tipul :

$$(+)\text{ electrod de sticlă} \,\Big|\, \text{soluţie } H^{+}\ (x) \,\Big|\, \text{electrod de calomel } (-) \qquad (258)$$

Forţa electromotoare depinde de *p*H-ul soluţiei din interiorul electrodului de sticlă deoarece acesta poate consta pe lîngă o soluţie tampon cu chinhidronă sau o soluţie de 0,03 N HCl şi dintr-un electrod de calomel sau dintr-un electrod de AgCl. Potenţialul electrodului de sticlă măsurat la potenţiometru şi *p*H-ul soluţiei se obţine din relaţia simplificată :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 + 0{,}059 \lg a_{H^+} = E^0 - 0{,}059\, pH \text{ (la } 25°C) \qquad (259)$$

unde E^0 este o constantă funcţie de soluţia din interiorul electrodului, natura sticlei , tipul electrodului de sticlă etc. Potenţialul E^0 se măsoară cu o soluţie tampon de *p*H cunoscut. Pila (258) debitînd un curent foarte slab ($5 \cdot 10^{-13}$A) se măsoară fie cu instrumente de zero *1* sensibile (electrometre cu cadran) fie cu dispozitive de amplificare construite cu tuburi electronice (fig. 324) numite *p*H-metre. Astăzi s-a reuşit să se reducă rezistenţa sticlei. Electrodul de sticlă *3* măsoară *p*H-ul între 2 — 12 unităţi. Compensatorul *5* de temperatură, electrodul de calomel *4* şi pila standard *2*, completează montajul.

Determinarea coeficientului de activitate. Coeficientul de activitate poate fi măsurat din forţele electromotoare ale unor pile de concentraţie

simple sau duble. De pildă, coeficientul de activitate al ionilor acidului clorhidric se determină din forţa electromotoare a pilei :

$$(-)\mathrm{Pt}\,(\mathrm{H_2}) \left| \underset{c_2}{\mathrm{HCl}\,(aq)} \right| \left(\underset{c_1}{\mathrm{HCl}\,(aq)} \right| (\mathrm{H_2})\,\mathrm{Pt}\,(+) \qquad (260)$$

Activitatea ionilor de hidrogen din soluţia din dreapta s-ar putea determina măsurînd forţa electromotoare a pilei şi cunoscînd concentraţia c_1 s-ar obţine coeficientul de activitate dacă soluţia din stînga ar fi atît de diluată ca $a_{H^+} = c_{H^+}$ şi $f_{H^+} = 1$.

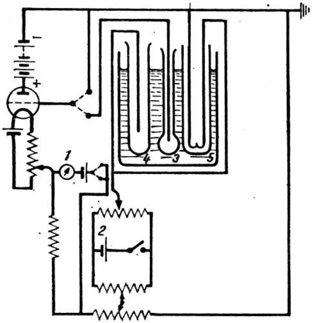


Fig. 324

Se ştie însă că în expresia forţei electromotoare intervine şi potenţialul de difuziune :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H_1^+}}{a_{H_2^+}} \right) + E_{dif} \qquad (261)$$

Acest potenţial de difuziune se determină greu, uneori se calculează. Lucrurile se simplifică atunci cînd unul din cei doi coeficienţi de activitate este cunoscut din alte măsurători. Pentru a evita potenţialele de difuziune se construiesc pile duble fără transport. Pentru cazul acidului clorhidric o astfel de pilă ar fi :

$$\mathrm{Pt}\,(\mathrm{H_2}) \left| c_1\mathrm{HCl}\,(aq), \mathrm{AgCl} \right| \mathrm{Ag} \left| \mathrm{AgCl}\; c_2\mathrm{HCl}\,(aq) \right| \mathrm{H_2}\,(\mathrm{Pt})$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2^2}{a_1^2} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} \qquad (262)$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln c_1 = E' = -\frac{2RT}{F} \ln f_1 + \frac{2RT}{F} \ln f_2 c_2 \qquad (263)$$

Dacă soluţia din dreapta este foarte diluată $f_2 = 1$ şi se calculează f_1.

Pentru aceasta se menţine constantă concentraţia c_1 şi se măsoară forţa electromotoare a pilelor formate cu soluţii de concentraţii c_2 mici şi variabile şi prin extrapolare se poate calcula valoarea lui f_1 la $f_2 = 1$.

Deoarece E' conţine mărimi ce se măsoară direct, se reprezintă grafic în funcţie de c_1 pentru concentraţii cît mai mici şi prin extrapolare se determină valoarea lui E' la diluţie infinită cînd $f_1 = 1$ şi cunoscînd

pe c_2 din relaţia ultimă se determină f_2. Acesta este coeficientul mediu de activitate al unui electrolit definit de relaţia :

$$(f_1^+ \cdot f_1^-)^{1/2} = f_1 \qquad (264)$$

într-o soluţie de o anumită concentraţie, şi pentru un electrolit monovalent.

Titrări potenţiometrice (B a h r e n d s — 1898). Titrarea potenţiometrică se bazează pe folosirea ca indicator în reacţiile de titrare a unui electrod polarizat ale cărui variaţii de potenţial se modifică în funcţie de reactivul adăugat sau în raport cu ionul de titrat. Potenţialul acestuia face un salt la punctul de echivalenţă. Pot fi urmărite potenţiometric reacţii de precipitare, de oxido-reducere, titrări de acizi şi baze. După metoda clasică se măsoară potenţialul unei pile :

electrod indicator | soluţie de analizat | electrod de comparaţie (265)

şi se înscrie într-o diagramă variaţia potenţialului în funcţie de cantitatea de reactiv adăugat (fig. 325, *a*).

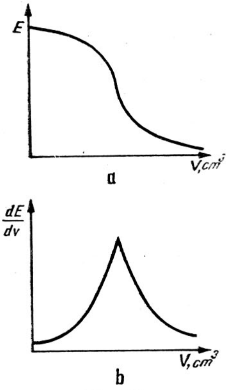


Fig. 325

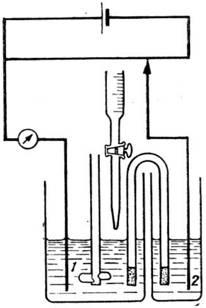


Fig. 326

După metoda diferenţială soluţia se împarte în două părţi egale în vase diferite *1* şi *2* (fig. 326) în care se introduce cîte un electrod indicator identic. Se leagă vasele cu o hîrtie de filtru umectată cu un electrolit indiferent şi se măsoară cu un milivoltmetru sau galvanometru, diferenţa de

potențial a pilei de concentrație care variază în funcție de cantitatea de reactiv adăugat din două biurete egale, dintre care una este în avans cu 0,2 cm³ față de cealaltă. Diferența de potențial este maximă cînd prima soluție este complet titrată ; acesta este punctul de echivalență. În această metodă se înscrie în ordonată dE/dV și în abscisă V (fig. 325, *b*). Schema dispozitivului de titrare prin metoda clasică este dată în fig. 326. Există și alte procedee introduse de D. A. Mac Innes, I. Pinkhof etc.

Metoda se folosește la determinarea punctului de echivalență la titrarea acizilor și bazelor foarte slabe pentru care nu există indicatori adecvați, la titrarea unor soluții colorate sau foarte diluate, la titrări a mai multor componenți în prezență (Cl^-, Br^-, I^-) sau se pot doza ioni foarte înrudiți chimic în prezență (de exemplu Zn^{2+} în prezența Cd^{2+}) etc. Se schițează în cele ce urmează o titrare redox. Pentru aceasta se studiază reacția :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+} \tag{266}$$

Din relația de tip (241) se obține :

$$\lg K = \frac{z(E^0_{Ce} - E^0_{Fe})}{0{,}059} = \frac{1{,}60 - 0{,}76}{0{,}059} = 14{,}2 \; ; \; K = 10^{14{,}2} = 1{,}58 \cdot 10^{14}$$

care reflectă starea de echilibru. Se presupune că se titrează o sare de Ce (IV) 0,1 M cu o soluție concentrată de sare de Fe (II) și se admite că volumul este invariabil. Se calculează valoarea potențialului cînd s-au redus diferite cantități din sarea de Ce (IV). La 9 % sare Ce (IV) redusă :

$E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1{,}60 + 0{,}059 \lg \frac{91}{9} = 1{,}659$ V. Analog se calculează pentru 50 % sare Ce(IV) redusă 1,60 V, pentru 91 %, sare de Ce(IV) redusă 1,541 V, pentru 99 %, 1,482 V și pentru 99,9 %, 1,423 V.

La echivalență :

$$\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \sqrt{K} = 1{,}25 \cdot 10^{7} = 10^{7{,}1}.$$

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{1}{10^{7{,}1}} = 7{,}9 \cdot 10^{-8}$$

Deci se poate scrie :

$$E = 1{,}60 + 0{,}059 \lg 7{,}9 \cdot 10^{-8} = 1{,}60 - 7{,}1 \cdot 0{,}059 = 1{,}18 \text{ V}.$$

Pentru 0,1 % exces de sare de Fe (II) se obține :

$$E = E^{\circ}_{Fe} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{100}{0{,}1} = 0{,}76 + 0{,}059 \lg 10^{3} =$$

$= 0{,}76 + 3 \cdot 0{,}059 = 0{,}937$ V. Pentru 1% exces de Fe(II) se obţine 0,874 V, pentru 10% se obţine 0,819 V (tabelul 194).

Cu aceste valori se poate trasa curba de titrare potenţiometrică teoretică (fig. 327). Calculele de tipul de mai sus sînt mai uşor de urmărit introducînd noţiuni noi (exponent redox — I. G. Murgulescu, *r*H, exponent oximetric).

Tabelul 194. **Titrarea Ce(IV) cu o sare a Fe(II)**

Ce^{4+}, % redus	$(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$	*E*, V
9,0	10	1,659
50,0	1	1,60
91,0	10^{-1}	1,541
99,0	10^{-2}	1,482
99,9	10^{-3}	1,423
100,0	$7{,}9 \cdot 10^{-8}$	1,18
Fe^{2+}, % exces	$(Fe^{3+})/(Fe^{2+})$	*E*, V
0,1	10^3	0,937
1,0	10^2	0,874
10,0	10^1	0,819

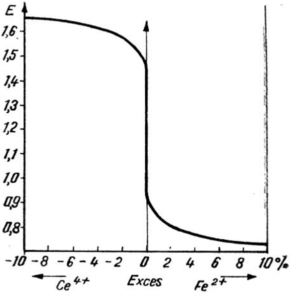


Fig. 327

Formarea ionilor complecşi. Din forţele electromotoare ale pilelor se pot determina atît constanta de complexitate a ionului complex (G. Bodländer — 1903) cît şi numărul de coordinaţie. Formarea ionilor complecşi poate produce curent galvanic într-un dispozitiv potrivit. Pentru exemplificare se studiază electrometric reacţia de formare a ionilor $[Ag(CN)_2]^-$ adică echilibrul :

$$[Ag\ (CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^- \tag{267}$$

Pe baza acestei reacţii este necesar să se construiască o pilă. Pentru aceasta trebuie separată în spaţiu acceptarea şi cedarea electronilor. Se pot imagina procesele :

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag \tag{268}$$

$$Ag + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- + e^- \tag{269}$$

Pe baza lor se poate construi pila :

$$(-)\ Ag \left| KCN\ sol\ (c_2) + K[Ag(CN)_2]\ sol\ (c_3) \right| AgNO_3\ sol(c_1) \left| Ag\ (+) \right. \tag{270}$$

Expresia forţei electromotoare a pilei realizată pe baza reacţiei (267) este:

$$E = -\frac{RT}{F}\left[\ln\frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} - \ln K_a\right] \qquad (271)$$

unde K_a este constanta de complexitate iar parantezele înseamnă activităţile respective la electrozi. Dacă $c_1 = 1$ N, $c_2 = 0{,}05$ N şi $c_3 = 0{,}95$ N la 18°C, atunci $E = 1{,}327$ V, de unde $K_a \approx 5 \cdot 10^{22}$.

Se admite că se combină m ioni-g de argint cu n mol de amoniac spre a forma complexul $[Ag_m(NH_3)_n]^{m+}$ pentru care se poate scrie constanta de instabilitate folosind concentraţii în locul activităţilor:

$$K_i = \frac{c^m_{Ag^+} \cdot c^n_{NH_3}}{c_{comp}} \qquad (272)$$

unde c_{comp} reprezintă concentraţia ionului complex. Deci pentru două soluţii notate cu 1 şi 2 se obţine din (272) relaţia:

$$\frac{(c_{Ag^+})^m_1}{(c_{Ag^+})^m_2} = \frac{(c_{comp})_1\ (c_{NH_3})^n_2}{(c_{comp})_2\ (c_{NH_3})^n_1} \qquad (273)$$

Din cele două soluţii se formează cîte un electrod introducînd în fiecare un electrod de argint şi dacă se neglijează potenţialul de joncţiune se poate scrie pentru forţa electromotoare a pilei:

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{(c_{Ag^+})_1}{(c_{Ag^+})_2} = \frac{RT}{mF}\ln\frac{(c_{comp})_1\ (c_{NH_3})^n_2}{(c_{comp})_2\ (c_{NH_3})^n_1} \qquad (274)$$

În exces de amoniac cele două concentraţii de amoniac sînt practic egale. Dacă ionul complex este stabil, întreaga cantitate de argint din soluţie este conţinută în complex, deci concentraţiile de complex şi argint sînt egale şi se va putea scrie:

$$E = \frac{RT}{mF}\ln\frac{c_1}{c_2} \qquad (275)$$

Se poate determina în acest caz m din forţa electromotoare a pilei sau măsurînd separat cei doi electrozi faţă de unul de referinţă.

Dacă cele două soluţii de mai sus au aceeaşi concentraţie de ion complex, adică ele au acelaşi conţinut în argint, relaţia (274) se scrie:

$$E = \frac{RT}{mF}\ln\frac{(c_{NH_3})^n_2}{(c_{NH_3})^n_1} \qquad (276)$$

Fiindcă m este cunoscut se determină în acest caz n din forţa electromotoare a pilei formate cu cele două soluţii.

FENOMENE DE ELECTROLIZĂ ȘI POLARIZARE

Studiile teoretice de mai sus se referă la pile reversibile. Forța electromotoare a pilelor reversibile se determină în condiții în care prin pilă nu trece curent. Teoretic nici o pilă nu este perfect reversibilă. Pentru a demonstra starea de echilibru ar trebui măsurată cu un instrument care nu o perturbă.

Gradul de ireversibilitate se măsoară prin abaterea potențialului de electrod de la valoarea reversibilă cînd nu trece curent prin sistemul de electrozi. Această abatere se măsoară în aceleași condiții de presiune, temperatură și concentrație în care se măsoară potențialul de electrod reversibil.

Un electrod ireversibil se numește polarizat. Modificarea potențialului de electrod în urma trecerii curentului se numește polarizare electrochimică. Polarizarea electrochimică datorită variațiilor de concentrație la electrozi se numește polarizație de concentrație, iar cea datorită apariției unor compuși chimici la electrozi se numește polarizație chimică.

Dacă într-o celulă de electroliză ce conține H_2SO_4 diluat, se introduc doi electrozi de platină în circuit cu o baterie al cărui curent poate crește treptat și un galvanometru, la început apare un curent slab (curent rezidual). La catod și anod s-a format puțin hidrogen și oxigen, catodul devine electrod de hidrogen și anodul de oxigen. Se formează o pilă ce se opune trecerii curentului exterior. Gazele de pe electrozi se elimină prin difuziune,

Tabelul 195. **Tensiunea de descompunere a unor electroliți**

Acidul 1N	*E*, V	Bază 1N	*E*, V
$HClO_4$	1,65	KOH	1,67
CCl_3CO_2H	1,66	$NH_2(CH_2)_2OH$	1,68
H_2SO_4	1,67	NaOH	1,69
HNO_3	1,69	NH_4OH	1,74
H_3PO_4	1,70	$N(CH_3)_4OH$ (0,125N)	1,74

trece un curent slab pentru a compensa gazul ce dispare prin difuziune la electrozi (curent rezidual). Continuînd creșterea tensiunii are loc la un moment dat o creștere puternică de curent. Are loc o electroliză a soluției. Se numește tensiune de descompunere E_d a unui electrolit diferența de potențial minimă, externă, aplicată unei pile formată cu electrozi inerți pentru a avea loc o electroliză continuă (tabelul 195). Această diferență de potențial trebuie să fie egală cu diferența potențialelor electrozilor reversibili ai pilei :

$$E_d = E_+ - E_- \tag{277}$$

unde E_+ şi E_- sînt potenţiale de descărcare ale celor doi ioni. Se înţelege prin potenţial de descărcare al unui ion potenţialul minim pentru ca ionul respectiv să se descarce la electrod continuu şi vizibil. Potenţialele de descărcare ale unor ioni sînt practic egale cu potenţialele lor de electrod. Aceste fenomene au loc pentru electrozii reversibili.

Tensiunea de descompunere se măsoară prin extrapolarea porţiunii liniare a curbei de descompunere pînă la întretăierea cu abscisa. Tensiunea de descompunere nu are o semnificaţie prea precisă.

Tensiunea de descompunere se află trasînd curba $E = f(I)$. Această curbă se determină cu un dispozitiv în care sînt montate în paralel la cei doi electrozi un voltmetru, o rezistenţă variabilă (potenţiometru) şi o sursă de curent continuu. În serie este montat un ampermetru. Montajul permite măsurarea tensiunii la borne şi a curentului.

Atunci cînd la electrozi se petrec fenomene ireversibile, potenţialele de descompunere sînt mai mari decît cele calculate teoretic din potenţialele de electrod. Este necesară aplicarea unei tensiuni suplimentare numită supratensiune pentru ca electroliza să se producă. Tensiunea de descompunere este dată de relaţia :

$$E_t = E_+ - E_- + RI \tag{278}$$

unde RI este căderea de tensiune în electrolit, care se neglijează. Această relaţie este valabilă cînd descărcarea are loc fără supratensiune.

Pentru depunerea unor cationi este necesar un potenţial mai negativ decît cel corespunzător electrodului reversibil. Analog anionii cer un potenţial mai pozitiv. Diferenţa dintre potenţialul de depunere al electrodului polarizat şi potenţialele electrodului reversibil se numeşte supratensiune η. Ţinînd seama de această noţiune relaţia (278) devine :

$$E_d = E_+ - E_- + \eta_+ - \eta_- + RI \tag{279}$$

Pentru o soluţie de $AgNO_3$ cu electrozi de platină, la anod se descarcă ionii OH^- iar la catod ionii Ag^+. Potenţialul de descărcare trebuie să fie apropiat de suma algebrică a potenţialelor de electrod (neglijînd termenul RI şi supratensiunile) care sînt : $E^0_{OH^-} = 1,670$ V ; $E^0_{Ag^+} = 0,799$ V la 25°C deci : $E_t = 1,670 - 0,799 = 0,871$ V.

Pentru pila cu gaz de exemplu :

$$(-)\ Pt_{\text{platinată}}\ (H_2) \Big| HCl \text{ sol } 1N \Big| (Cl_2)Pt_{\text{platinată}}\ (+) \tag{280}$$

care corespunde reacţiei :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HCl \qquad \Delta H = -62,8 \text{ kcal} \tag{281}$$

aplicarea relației lui J. Thomsen permite calculul tensiunii de descompunere:

$$E_t = \frac{4{,}184 \cdot 62\,800}{2 \cdot 96\,500} = 1{,}36\ \text{V} \quad \text{sau} \quad E_d = E_+^0 - E_-^0 = 1{,}36 - 0 = 1{,}36\ \text{V}$$

O mică depășire a sumei potențialelor de electrod provoacă descărcarea ionilor cu o viteză apreciabilă.

Pentru concentrații diferite tensiunea de descompunere se modifică în conformitate cu relația lui W. Nernst pentru potențiale de electrod:

$$E_d = E_{Cl_2} - E_{H_2} = E^0_{Cl_2} - 2 \cdot 0{,}059\ \lg a + \frac{0{,}059}{2}\ \lg p_{H_2} \cdot p_{Cl_2} \qquad (282)$$

În soluții care conțin mai mulți ioni, aceștia se descarcă pe rînd imediat ce potențialul de descărcare a fost atins. Depunerea sau dizolvarea cationilor la electrozi în ordinea potențialelor normale standard stă la baza purificării electrolitice a metalelor.

Trebuie să se observe că aceste considerații pe baza potențialelor normale standard sînt valabile în soluții în care activitățile sînt egale cu unitatea.

Faptul că o soluție apoasă conține ioni H^+ și OH^- este de mare importanță. Acești ioni sînt de fapt componentele principale ale unei pile ale cărei reacții la catod și anod sînt:

$$H^+ + e \rightleftarrows 1/2\ H_2 \qquad (283) \qquad\qquad 2OH^- \rightleftarrows 1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e \qquad (284)$$

Pentru apă pură ($a = 10^{-7}$), această pilă constă de fapt dintr-un electrod de hidrogen și unul de oxigen. În notația simbolică se scrie:

$$(-)\ Pt \left| H_2,\ H^+\ (a = 10^{-7}) \right\| HO^-\ (a = 10^{-7})\ O_2 \left| Pt\ (+) \right. \qquad (285)$$

Potențialul standard al electrodului de hidrogen este prin convenție zero, însă în apa pură activitatea ionilor de hidrogen nefiind 1 ci 10^{-7} ioni-g/l se poate scrie pentru potențialul acestui electrod la 25°C:

$$E_{H_2} = \frac{RT}{2F}\ \ln\ 10^{-7} = 0{,}059\ \lg\ 10^{-7} = -\ 0{,}413\ \text{V}$$

Electrolizînd, de exemplu, o soluție apoasă de KCl nu au loc procesele:

$$K^+ + e^- = K \qquad (286) \qquad\qquad \text{și}\ K + H_2O = KOH + 1/2\ H_2 \qquad (287)$$

ci, conform concepției lui M. Le Blanc și alții, ionii de hidrogen ai apei se descarcă direct întrucît au un potențial de electrod mai mic

(−0,413 V) decît al potasiului $E^0_K = -2{,}925$ V. Ionii de K^+ participă împreună cu toţi ionii la transportul curentului.

La anod este valabilă o regulă similară în sensul că se descarcă întîi anionii cu potenţialul de electrod cel mai mic şi apoi cei cu potenţialul de electrod mai mare. Pentru a calcula tensiunea de descompunere a apei se poate scrie forţa electromotoare a pilei de mai sus în acord cu relaţia (225). Folosind formula lui J. Thomsen se obţine pentru reacţia :

$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H^0 = -56{,}7\ \text{kcal/mol} \tag{288}$$

$E = \dfrac{4{,}184 \cdot 56700}{96500} = -1{,}22$ V. Valoarea experimentală este puţin mai mică fiindcă electrodul de oxigen nu este perfect reversibil. Utilizînd această valoare, potenţialul electrodului de oxigen este :

$$E^0_{O_2} = +1{,}22 + (-0{,}41) = +0{,}81\ \text{V}$$

Ar rezulta din cele de mai sus că numai metalele cu potenţial mai negativ decît − 0,41 V (decît Cd) degajă hidrogen în contact cu apa. Potenţialul de descărcare al hidrogenului variază cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen. În soluţii acide şi alte metale, care urmează după Cd (Fe, Ni, Sn), degajă hidrogen.

În timpul electrolizei au loc procese primare şi secundare la electrozi. Uneori electrozii iau parte la reacţie.

Procesele primare constau în descărcarea ionilor pe electrozi, adică în neutralizarea sarcinilor. După această etapă au loc procese secundare.

Aplicaţii tehnice. Aceste procese au o mare importanţă în industria electrochimică. Se consideră pentru exemplificare electroliza clorurii de sodiu. Reacţia globală de electroliză se scrie :

$$Na^+ + Cl^- + H_2O + 1F = Na^+ + HO^- + 1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \tag{289}$$

Se foloseşte un catod solid (Fe, Pt, Ni etc.). Cationii încărcaţi pozitiv care migrează spre catod sub acţiunea cîmpului electric şi concurează la reducere pe catod sînt în acest caz H^+ şi Na^+. Ionii H^+ se vor descărca totdeauna înaintea ionilor Na^+. Avînd în vedere faptul că soluţia devine alcalină, conform ecuaţiei lui W. Nernst, potenţialul de descărcare al hidrogenului devine din ce în ce mai negativ, atingînd o valoare de circa −2,1 V. Acesta este însă totuşi suficient de mic faţă de potenţialul de descărcare al sodiului care este − 2,71 V.

Procesul primar pe catod se poate formula :

$$H^+ + e = H \tag{290}$$

Cel mai important proces secundar la catod constă în transformarea atomului liber de hidrogen instabil în molecule de hidrogen :

$$H + H = H_2 \tag{291}$$

Ionii de sodiu participă la transportul electricităţii prin soluţie fără a se descărca.

La anod concurează la reducere ionii OH^- şi Cl^-. Potenţialul de descărcare al ionilor de OH^- din soluţie neutră (+0,82 V) pe electrod de cărbune creşte mult datorită supratensiunii, ceea ce face să se degaje la anod clorul, cu potenţial de descărcare 1,35 V. În spaţiul catodic se concentrează ionii OH^- care cu ionii K^+ formează hidroxidul de sodiu.

Un rol important îl are deci materialul anodic. Platina dă o mare supratensiune pentru oxigen şi aproape nulă pentru clor. Pentru acest motiv se degajă numai clor la anod. Grafitul dă o supratensiune de 0,489 V pentru clor care se descarcă pe grafit la $1,35 + 0,489 = 1,839$ V şi o supratensiune pentru oxigen de 1,24 V adică acesta se descarcă pe grafit la $1,24 + 0,82 = 2,06$ V. Pentru acest motiv se descarcă întîi clorul.

Se separă spaţiul anodic de cel catodic cu o diafragmă, spre a împiedica difuziunea ionilor HO^- la anod. Se folosesc tensiuni mai mari decît cele calculate mai sus (3,5—5 V) fiindcă o mare parte din energia electrică se pierde pentru încălzirea soluţiei (efect Joule) pentru, învingerea rezistenţei diafragmei, a supratensiunilor etc. (fig. 328).

În cazul electrolizei clorurii de sodiu cu catod de mercur, sodiul formează amalgam de sodiu. Descărcarea ionilor de sodiu are loc cu o puternică depolarizare (scădere a tensiunii de descărcare). Potenţialul de descărcare al sodiului scade la — 1,86 V. Deci în soluţii alcaline se descarcă sodiul cu formare de amalgam şi nu se descarcă ionii de hidrogen.

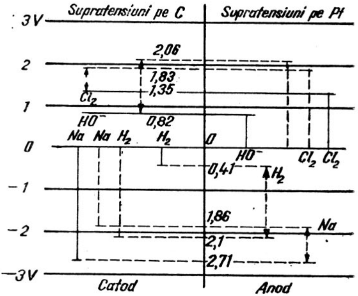


Fig. 328

La anod se găsesc în soluţie ioni Cl^- şi HO^- proveniţi din disocierea apei. La concentraţii egale potenţialul de descărcare al ionului HO^- este mai mic ($E^0_{HO^-} = 0,41$ V) decît potenţialul de descărcare al ionilor clor care la 18°C este $E^0_{Cl^-} = 1,36$ V. În aceste condiţii s-ar degaja la anod cantităţi mari de oxigen şi randamentul în clor la anod ar fi mic. În condiţiile electrolizei, soluţia este foarte săracă la anod în ioni HO^- şi foarte concentrată în ioni Cl^-. Potenţialul de descărcare al ionilor HO^- creşte în soluţie neutră la 0,81 V şi potenţialul clorului scade la 1,32 V.

CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD

Fenomenele care au loc la interfața dintre electrod și electrolit cînd potențialul electrodului este diferit de cel de echilibru se numesc *procese de electrod*. Procesele de electrod sînt cauza polarizației electrozilor.

Ionii se apropie prin migrare, convecție sau difuziune de suprafața electrodului, se adsorb pe electrod și se desolvatează. După această etapă are loc reacția electrochimică, cînd ionii își neutralizează sarcinile. Produșii primari de reacție instabili adsorbiți pe suprafață, trec în formă stabilă (atomii liberi gazoși trec în molecule de gaz, atomii metalici formează o rețea de metal). Produșii finali părăsesc suprafața electrodului prin difuziune.

Sub acțiunea curentului are loc în ansamblu o variație a concentrației soluției (polarizație de concentrație) și un transfer de sarcini la interfața metal-soluție (polarizație de tranziție).

Polarizația de concentrație se datorește sărăcirii ionilor în jurul electrozilor și îmbogățirii lor prin difuziune (polarizație de difuziune sau reacției chimice lente de hidratare sau deshidratare a lor (polarizație de reacție). Cînd procesul de difuziune este rapid are loc o polarizație de tranziție (reacție electrochimică), cînd procesul de difuziune este lent are loc o polarizație de concentrație.

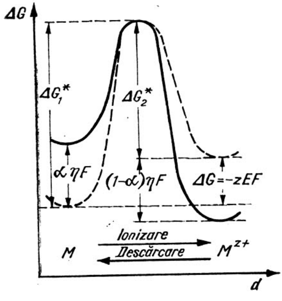


Fig. 329

Polarizația de tranziție. Curentul electric este o măsură a vitezei de reacție. Curentul depinde de temperatură și de entalpia liberă de reacție.

Variația entalpiei libere de reacție la electrod poate fi reprezentată în funcție de distanța de la electrod ca în fig. 329 pentru un proces reversibil (curba întreruptă) și unul ireversibil (curba continuă). Echilibrul reversibil poate avea loc cînd procesul ionizare-descărcare se desfășoară cu viteze egale. Ionizarea este determinată de o barieră de energie la electrod și descărcarea la fel, bariere care nu coincid. Maximumul barierei care corespunde unei structuri intermediare între M și M^{z+} se numește entalpie de activare. Există două entalpii de activare, ΔG_1^* și ΔG_2^* pentru cele două procese contrare. Diferența dintre ele este energia liberă de reacție ΔG. Admițînd o ionizare mai rapidă decît o descărcare (fig. 329) existența unei supratensiuni (valoare cu care se deosebește procesul reversibil de cel ireversibil) care are ca efect scăderea entalpiei de activare a di-

zolvării de la ΔG_1^* la $\Delta G_1^* - \alpha\eta F$ şi creşterea entalpiei de activare a procesului de descărcare de la ΔG_2^* la $\Delta G_2^* + (1-\alpha)\,\eta$ unde factorul de tranziţie α reprezintă fracţia de supratensiune ce participă la dizolvare. Se admite statistica lui J. C. Maxwell pentru cele două viteze contrare. În cazul reversibil se scrie:

$$v_1 = k_1 e^{-\Delta G_1^*/RT} \tag{292}$$

şi

$$v_2 = k_2\, e^{-\Delta G_2^*/RT} \tag{293}$$

sau la echilibru $v_1 = v_2$ şi cu $\Delta G_1^* - \Delta G_2^* = \Delta G$ se scrie:

$$e^{-\Delta G/RT} = e^{zEF/RT} = k_1/k_2 = \text{const} \tag{294}$$

În cazul ireversibil cînd electrodul este polarizat, cele două viteze v_1' şi v_2' se scriu:

$$v_1' = k_1 \exp\left[-\frac{\Delta G_1^* - \alpha\eta F}{RT}\right] = v_1 \exp\frac{\alpha\eta F}{RT} \tag{295}$$

şi

$$v_2' = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta G_2^* + 1 - \alpha)\eta F}{RT}\right] = v_2 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right] \tag{296}$$

Vitezele de reacţie v sînt date în echivalenţi gram pe secundă şi pe centimetru pătrat deci pot fi înlocuite cu iF. Făcîndu-se diferenţa vitezelor rezultă expresia curentului:

$$i = i^0 \exp\left[\frac{\alpha\eta F}{RT}\right] - i^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\,\eta F}{RT}\right] \tag{297}$$

unde i poate fi înlocuit cu i_a sau i_c, după cum procesul se petrece la anod sau la catod (J. Tafel etc.). Supratensiunea η se consideră o măsură a ireversibilităţii.

Polarizaţia de concentraţie. Polarizaţia de concentraţie se datoreşte schimbării concentraţiei în jurul electrozilor. Ionii dispăruţi se completează prin migrare, convecţie şi difuziune. Migrarea se elimină cu o soluţie de bază cu electrolit în exces. Convecţia se elimină prin agitare. Polarizaţia prin difuziune a fost studiată de W. Nernst.

Se consideră o celulă cu doi electrozi introduşi într-o soluţie diluată de concentraţie c. Potenţialul catodului în condiţii reversibile se scrie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c \tag{298}$$

În prezența curentului de intensitate i concentrația la catod scade la c_0, potențialul electrodului devine mai negativ:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0 \tag{299}$$

Polarizația de concentrație este dată de diferența:

$$\Delta E = E - E' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \tag{300}$$

Fiindcă c_0, concentrația la catod, este funcție de i se calculează relația dintre ele cînd viteza de difuziune este egală cu cea de descărcare a ionilor. După legea lui A. E. F i c k viteza de difuziune, $\frac{dc}{dt}$, depinde de suprafața electrodului S, grosimea stratului de difuziune d, coeficientul de difuziune D și diferența concentrațiilor:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{SD}{d}(c - c_0) \tag{301}$$

iar viteza de descărcare:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{i}{zF} \tag{302}$$

În stare staționară se obține:

$$\frac{i}{zF} = \frac{SD}{d}(c - c_0) \tag{303}$$

Dacă i este densitatea de curent, $S=1$ și ținînd seama că ionii ajung la catod și prin migrație $\left(\frac{n_c i}{zF}\right.$ unde n_c este numărul de transport pentru cation$\left.\right)$ se poate scrie:

$$\frac{i}{zF} = \frac{D}{d}(c - c_0) + \frac{n_c i}{zF} \tag{304}$$

de unde:

$$i = \frac{zFD}{d\mu}(c - c_0) \tag{305}$$

unde $\mu = 1 - n_c$. Deci:

$$c_0 = c - \frac{i}{K} \tag{306}$$

și

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{Kc}{Kc - i} \quad (307)$$

La valori mici ale curentului i, valoarea lui ΔE este mică (curent rezidual). Cînd curentul i se apropie de Kc, valoarea lui ΔE crește brusc. Polarizația nu tinde spre infinit fiindcă se atinge potențialul de descărcare al altui ion. Curentul i, atinge o valoare limită numită curent de difuziune i_d sau densitate de curent limită, care cu condiția $Kc = i_d$ se poate scrie :

$$i_d = \frac{zFD}{(1 - n_c)\ d}\ c \quad (308)$$

Polarografia (J. Heyrovsky—1921). Polarografia se bazează pe înregistrarea cu un potențiometru automat numit polarograf fotografic, mecanic sau oscilografic, a curbelor de polarizație (curbe curent-tensiune), folosind electrodul picător de mercur, polarizabil. Se folosește un anod plat, mare de mercur cu potențialul constant (electrod nepolarizabil) considerat arbitrar zero. În aceste condiții tensiunea aplicată celulei electrolitice speciale este chiar tensiunea catodului. Potențialul $E_{1/2} = 1/2\ i_d$ se numește potențial de semitreaptă (semipalier, semiundă). Potențialul de semitreaptă $E_{1/2}$ are o valoare constantă în condiții standard și caracterizează calitativ ionul din soluție (fig. 330). Înălțimea palierului este proporțională cu concentrația soluției. Curentul limită se produce numai prin difuziune cînd curentul de migrație este anulat prin adaosul unui electrolit în concentrație mare, care ia asupra sa transportul total al curentului. Ilkovitz (1936) a arătat că între curentul de difuziune, valența z, coeficientul de difuziune D, concentrația c, masa mercurului m scurs în capilară în unitatea de timp și t durata de viață a picăturii, se poate scrie relația :

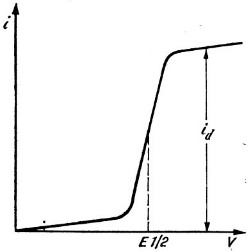


Fig. 330

$$i_d = 0{,}627 \cdot z \cdot \mathrm{F} \cdot D^{1/2}\ c \cdot m^{2/3}\ t^{1/6} \quad (309)$$

care stă la baza polarografiei ca metodă cantitativă. Polarografia are un vast domeniu de aplicație în cercetare (determinarea constantei de instabilitate, coeficient de difuziune etc.).

Supratensiune. Supratensiunea este diferența dintre potențialul unui electrod (de descărcare sau depunere) determinat experimental

şi cel calculat teoretic pentru un electrod reversibil. A fost studiată practic de W. A. Caspari (1899).

Teoriile supratensiunii pornesc de la a imagina diferite stadii ale procesului la electrozi dintre care unul este mai lent şi determină supratensiunea. De exemplu descărcarea hidrogenului trebuie considerată ca avînd loc în următoarele etape : 1) transportul ionilor H_3O^+ pe electrod prin migrare şi difuziune ; 2) descărcarea ionilor ; 3) combinarea atomilor liberi adsorbiţi spre a forma molecule ; 4) desorbţia moleculelor ; 5) îndepărtarea moleculelor desorbite prin difuziune sau prin bule de gaz. După T. Erdey-Gruz şi M. Volmer descărcarea este etapa lentă determinantă de viteză. Factorii de care depinde supratensiunea sînt : densitatea curentului, temperatura, timpul, natura metalului, suprafaţa electrodului şi compoziţia soluţiilor de electroliză.

La interfaţa metal soluţie se stabileşte un echilibru caracterizat prin potenţialul de electrod E_{rev}. Procesele electrochimice au loc la interfaţă în sensuri opuse. Unul din curenţi, i_a corespunde curentului anodic şi celălalt i_c curentului catodic. Curenţii care străbat electrodul la echilibru se numesc curenţi de schimb :

$$i_a = |\, i_c \,| = i_0 \tag{310}$$

Curentul global (densitatea de curent) care trece prin electrodul polarizat este :

$$i_a - i_c = i \tag{311}$$

Acestuia îi corespunde potenţialul E_i. Diferenţa între potenţialul electrodului polarizat şi a celui la echilibru este tocmai supratensiunea η :

$$\eta = E_i - E_{rev} \tag{312}$$

Cînd ireversibilitatea procesului de electrod este mare ($\eta > 0{,}05$ V) în relaţia (312) se poate neglija termenul al doilea. În acest caz se poate scrie :

$$\eta = \mp \left(\frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ F}\right) \lg\ i_0 + \left(\frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ F}\right) \lg\ i_a = a + b\ \lg\ i \tag{313}$$

unde semnele (—, +) se referă la supratensiunea la anod şi (+, +) la supratensiunea la catod (J. Tafel). În această relaţie a, depinde de natura şi suprafaţa electrodului folosit. A. N. Frumkin a adăugat pe cale teoretică un termen ce depinde de activitatea ionilor de hidrogen a_{H^+}.

Un argument pentru teoria lui J. Tafel constă în faptul că entalpia liberă a reacţiei $2H \rightarrow H_2$ la presiunea de o atmosferă corespunde la 1,9 V. Deci este suficientă o presiune de 10^{-10} atmosfere pentru a produce o supratensiune de $\sim 1{,}3$ V. În acord cu teoria este faptul că metalele ce produc supratensiune mică (Pt, Pd, Ni) sînt buni catalizatori şi cele ce produc supratensiune mare (Pb, Hg) sînt răi. Procesul de formare a moleculelor de hidrogen din atomi are deci un rol în determinarea supraten-

siunii. Metalele ce produc supratensiune mică sînt buni catalizatori de hidrogenară ca dovadă că reacția $H_2 \rightarrow 2H$ este probabil un stadiu preliminar. Supratensiunea hidrogenului pe platina lustruită este 0,09 V, iar a oxigenului pe același anod este 0,45 V. Acestea adunate cu valoarea teoretică a pilei (224) (1,232 V) reprezintă potențialul de descărcare al hidrogenului și oxigenului din acizi și baze observat (1,772 V).

Influența timpului asupra supratensiunii poate fi explicată printr-o serie de procese : absorbția hidrogenului în catod, încălzirea electrolitului, depunerea unor săruri pe electrod prin convecție, difuziune, migrare ionică, electroforeză, anodul dizolvat se poate depune pe catod etc.

Fenomene electrocinetice la electrozi. Modul de distribuire a sarcinilor la interfața metal-soluție determină mecanismul reacțiilor la electrod. H. von Helmholtz (1877) admite un strat dublu fix. Ionii se adsorb selectiv la suprafața metalului. Stratul dublu fix se comportă ca un condensator și potențialul crește liniar la interfață.

Teoria stratului dublu fix a fost înlocuită prin cea a stratului dublu difuz datorită faptului că ionii de pe armătura din soluție pot fi împrăștiați de agitația termică (G. Gouy și S. Chapmann — 1900). Conform acestei concepții potențialul crește continuu după o curbă la interfață.

O. Stern (1924) admite un strat fix format din ionii care aderă la suprafața metalului și un altul difuz (strat dublu mixt·) Dacă A este potențialul metalului și B al soluției, variația potențialului poate fi urmărită din fig. 300 (v. p. 684).

Devanathann a dezvoltat concepția stratului triplu: ioni adsorbiți specific, ioni solvatați și stratul difuz al lui G. Gouy.

Toate fenomenele de electroosmoză, electroforeză studiate de F. F. Reiss (1807) sînt în corelație cu variația potențialului între C și B numit potențial electrocinetic sau potențial zeta. Potențialul termodinamic notat cu π este cel dintre solid și interiorul soluției. Potențialul zeta în soluții diluate are forma (b) și ia forma (a) pe măsură ce crește valența și concentrația. Asimilînd stratul dublu difuz cu un condensator electric cu plăci paralele la distanța d și avînd sarcina ρ pe unitatea de suprafață, capacitatea unității de suprafață a condensatorului este :

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d} \text{ (în sistem CGS)} \qquad (314)$$

Capacitatea unității de suprafață a unui condensator este prin definiție raportul între sarcina unității de suprafață ρ din stratul fix și potențialul său ψ :

$$C = \frac{\rho}{\psi} \qquad (315)$$

Egalînd cele două expresii și înlocuind potențialul ψ cu potențialul ζ se obține :

$$\zeta = \frac{4\pi\rho d}{\varepsilon} \qquad (316)$$

unde ε este constanta dielectrică a mediului dintre plăcile condensatorului. Teoria stratului fix (H. von Helmholtz) nu se aplică decît la soluții concentrate de electroliți și densități mari de curent. Abia în teoria lui O. Stern (stratul O. Stern, reprezintă un strat compact de ioni de-a lungul suprafeței) se pot explica: electroforeza, electroosmoza, curenții de curgere și sedimentare, electroviscozitatea, conductivitatea superficială etc. Grosimea stratului O. Stern (fig. 331) este:

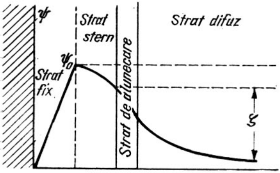


Fig. 331

$$d = \frac{\varepsilon}{4\pi\rho}(\psi_0 - \psi) \tag{317}$$

Cînd potențialul electrocinetic este nul, starea se numește izoelectrică; electroforeza și electroosmoza sînt nule. Atunci cînd ionii de semn contrar cu cei adsorbiți sînt în concentrație mare, ei trec ușor prin stratul difuz la cel adsorbit și norul de ioni la peretele solid scade, scăzînd și potențialul electrocinetic, electroosmoza, electroforeza etc. Acțiunea electrostatică dintre stratul fix și cel legat determină apariția fenomenelor electrocinetice. Capacitatea de descărcare a ionilor de semn contrar suprafeței solidului de către un ion de semn contrar crește cu valența. Ionii de hidrogen influențează potențialul electrocinetic mai puternic decît orice cation.

Coroziunea. Distrugerea suprafeței metalice sub acțiunea agenților chimici, cu formarea unor compuși ai metalelor, se numește *coroziune.* Coroziunea este de două feluri: chimică și electrochimică. Coroziunea chimică este provocată de acțiunea gazelor sau lichidelor rău conducătoare de electricitate asupra metalelor.

Părțile în contact cu aerul ale unei bare se comportă ca un electrod de oxigen. Acest electrod este pozitiv în raport cu alte părți mai puțin aerate care se comportă ca anod. La anod metalul trece în soluție, fierul rugineşte. Acest tip de coroziune se datorește aerației neuniforme. Se formează o pătură de oxid. Această explicație arată motivul pentru care obiectele metalice cufundate în apă se corodează la suprafața lichidului. După altă teorie se iau în considerare proprietățile de semiconductor ale păturii superficiale.

Coroziunea electrochimică se datorește faptului că multe metale au potențiale de reducere negative și reacționează ușor cu oxigenul și apa dînd oxizi. În prezența ionilor H^+ cu cît potențialul metalului este mai negativ față de E_H cu atît dizolvarea are loc mai ușor și degajarea de hidrogen este mai violentă, suprafața metalului se corodează. Fiindcă potențialul electrodului de hidrogen E_H scade în mediu acid, diferența $E_M - E_H$ crește și se înțelege de ce mediul acid accelerează corodarea.

Pila J. F. Daniell este un exemplu de proces de coroziune electrochimică. Curentul din circuitul exterior se utilizează pentru dizolvarea zincului şi depunerea cuprului. Deci pila J. F. Daniell este o pilă de coroziune (fig. 332).

Coroziunea metalelor pure este lentă. Coroziunea celor impure se explică prin formarea de elemente locale, micropile (De la Rive — 1830). Chiar regiunile suprafeţei au potenţiale diferite sau neregularităţi de suprafaţă. De aceea punctele de îndoire sau asperităţile sînt atacate mai uşor.

Două metale în contact se consideră ca un electrod mixt. Metalul nobil se dizolvă puţin, cel mai puţin nobil se dizolvă mai mult pînă la potenţialul de echilibru. Dizolvarea are loc pe baza diferenţei potenţialelor standard.

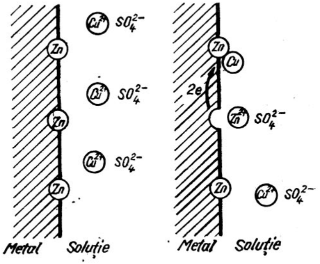


Fig. 332

Zincul metalic pur se dizolvă greu în acizi din cauza supratensiunii mari a hidrogenului la suprafaţa zincului. Dacă zincul vine în contact la suprafaţa sa cu soluţia, cu un metal pe care supratensiunea hidrogenului este mică (platină, cupru) degajarea hidrogenului începe violent şi se dizolvă şi zincul. S-a format o pilă locală (micropilă). Zincul este anodul şi platina sau cuprul catodul acestei micropile. Hidrogenul degajat se

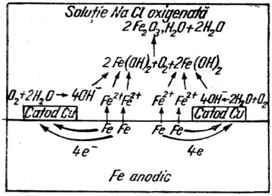


Fig. 333

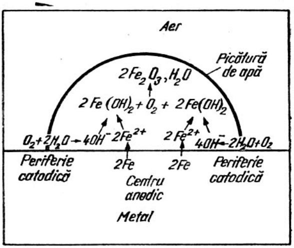


Fig. 334

adsoarbe la supafaţă şi o polarizează. Viteza de coroziune scade. Un depolarizant readuce curentul de coroziune la valoarea iniţială. Oxigenul atmosferic poate fi un depolarizant pentru hidrogen (fig. 333 şi 334). Două procese de coroziune sînt date în fig. 333 şi 334.

Alierea cu metalele nobile schimbă potențialele metalelor făcîndu-le mai pozitive și deci mai rezistente. Se poate forma un aliaj cu elemente avînd potențiale apropiate. În acest caz forța electromotoare a microelementelor scade. Brunarea oțelului se face cu abur și apoi cu gaze reducătoare. Se formează o pătură de oxid (Fe_3O_4). Fosfatarea constă în formarea unei pelicule de fosfat de mangan și fier. Aluminiul se protejează oxidîndu-l chimic sau electrochimic.

Protecția metalelor se poate face prin zincare, cositorire, cimentare prin difuziune, galvanostegie etc. Se folosesc de asemenea inhibitori care micșorează viteza de coroziune. Există inhibitori anodici, catodici (cromați, dicromați, hexametafosfat de calciu etc.).

Pasivarea. Folosind fierul drept anod acesta se dizolvă cu densitate de curent mică, potențialul de electrod crește. Mărind tensiunea se ajunge la o densitate de curent care scade brusc, fierul nu se mai dizolvă și mărind din nou tensiunea se ajunge la potențialul de descărcare al oxigenului cînd densitatea de curent crește din nou. Potențialul de electrod al fierului a devenit pozitiv, suprafața sa s-a modificat ireversibil (fig. 335).

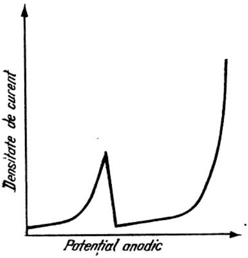


Fig. 335

Deplasarea ireversibilă a potențialului de electrod al unui metal către valori mai pozitive, adică transformarea sa în metal mai nobil din punct de vedere electrochimic se numește ***pasivare*** (C. F. Schönbein 1836). Pasivarea despre care a fost vorba mai sus se numește pasivare electrochimică. Aceleași fenomene le prezintă cobaltul, nichelul, cromul, molibdenul, wolframul etc. Aurul și platina sînt cei mai pasivi și neatacabili, însă pot fi făcuți atacabili (aurul în soluție de HCl, platina în soluție amoniacală sau cianură).

Un alt gen de pasivare este pasivarea chimică. M. Faraday (1836) a admis ipoteza formării unui strat de oxid la suprafață, ipoteză susținută de U. R. Evans (1927) și de o serie de fenomene. Acest strat este invizibil. Cercetările lui W. J. Müller (1924), E. S. Hedges (1928) întăresc convingerea formării unui strat de oxid sau de sare bazică neconductibilă de circa 20 Å. Cu raze X s-a dovedit că este vorba de un oxid în stratul superficial. B. V. Ersler (1940) a arătat că un strat de oxigen saturează valențele active ale metalului formînd un strat superficial, inactiv. Teoria configurației electronice admite modificarea configurației electronice la pasivare. În oțelurile inoxidabile aliate cu crom se produce o interacțiune a atomilor de crom cu cei de fier. Cromul primește electroni de la fier.

Pasivarea chimică a fost descopeită de J. Keir (1790) şi apoi de G. Wetzlar (1827) şi este produsă de agenţi chimici. Fierul se pasivează instantaneu în HNO_3 concentrat. La fel se comportă nichelul, cobaltul, cromul. Fierul pasiv nu mai scoate argintul din soluţie, nu se dizolvă în acid azotic concentrat. Pasivarea se înlătură prin zgîrierea sau atingerea suprafeţei cu un electrolit ce conţine un ion al unui metal mai puţin nobil.

Aplicaţii. Procesele catodice sînt importante la aurire, cromare, nichelare, platinare, obţinerea electrolitică a metalelor, extragerea lor din minereu, rafinarea metalelor, producerea pulberilor metalice, electroliza sărurilor topite, producerea de hidrogen, reducere electrolitică etc.

Reducerea catodică. Prin reducere electrolitică se înţelege un proces de reducere care se petrece la catod fără depunere la electrod. Pe lîngă faptul că electrodul este furnizor de electroni, reducerea se produce şi cu hidrogenul care se degajă la catod (catodul poate fi considerat un electrod de hidrogen). În acest caz procesul de reducere consumînd hidrogenul împiedică polarizarea electrodului. Întrucît la anod are loc o oxidare, cele două spaţii se separă printr-o diafragmă. Reducerea este reversibilă şi ireversibilă. Teoria chimică susţine că la reacţie nu participă electronii, ci reducerea se face printr-un proces intermediar. Teoria electrochimică admite că electronul este captat fie de molecula substanţei de redus, fie de protoni, rezultînd respectiv o moleculă încărcată ce reacţionează cu protonii sau un atom de hidrogen ce reacţionează cu molecula de redus. Reducerea catodică este influenţată de natura catodului, substanţa care se reduce, densitatea de curent, temperatura şi natura electrolitului.

Oxidarea anodică. Anodul este acceptor de electroni, deci are acţiune oxidantă. Procesele de oxidare anodică sînt în general complicate şi nereproductibile. Anodul poate fi considerat un electrod de oxigen. Reacţiile de oxidare anodică sînt influenţate de natura anodului, a electrolitului, densitatea de curent, temperatură, timp. Se fabrică prin oxidare anodică persulfaţi, apă oxigenată, permanganatul de potasiu, acidul cromic, MnO_2, se acoperă aluminiul cu un strat de oxid (procedeul eloxal cu H_2CrO_4) etc.

Electrochimia ca sursă de energie. Înainte de descoperirea dinamului (Faraday — 1931) pilele voltaice erau singura sursă de curent. Ele sînt un rezervor în care se înmagazinează şi se păstrează electricitatea.

Pilele primare, nu se pot regenera la trecerea unui curent prin ele.

Pilele secundare (acumulatori) se pot regenera trecînd un curent prin ele. O pilă reversibilă ar trebui să funcţioneze ca un acumulator. Chiar pila reversibilă Daniell nu poate fi adusă la starea iniţială, fiindcă difuziunea electrolitului este ireversibilă.

O pilă primară trebuie să conţină un anod nenobil fără tendinţă de pasivare, un lichid electrolitic care să nu dizolve anodul la circuit deschis şi un metal relativ nobil pentru catod. Polarizarea fizică (scăderea concentraţiei la electrozi) se poate remedia prin agitare. Polarizarea electro-

chimică în pila Volta se datorește dezvoltării hidrogenului la catod care se adsoarbe la suprafața plăcii de cupru. Aceasta devine electrod de hidrogen și cu zincul dă naștere la o forță contra-electromotoare. Polarizarea se înlătură cu depolarizanți.

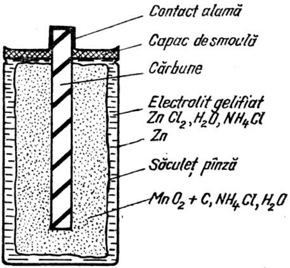


Fig. 336

Pila Leclanché (~1866). Această pilă primară constă dintr-un electrod de zinc amalgamat de formă cilindrică utilizat ca anod și un catod de cărbune sub formă de baston (fig. 336). Cărbunele este învelit într-o pînză împreună cu praful de cărbune, MnO_2 și pasta de NH_4Cl. Dioxidul de mangan este depolarizant. El oxidează hidrogenul de la catod. Pila clasică constă din lanțul :

$$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2 + C \tag{318}$$

Pila actuală constă din lanțul :

$$(-)\ Zn \mid ZnCl_2 + NH_4Cl \mid MnO_2 + C(+) \tag{319}$$

La anod se dizolvă zincul. La catod ionii NH_4^+ cedează H^+ care își pierd sarcina și se fixează pe MnO_2, deci în prezența depolarizantului are loc reacția (generală) :

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e = Mn_2O_3 + H_2O + 2NH_3 \tag{320}$$

În prezența clorurii de zinc se formează sarea $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. Pila are o forță electromotoare, de 1,5—1,6 V. Capacitatea ei este pentru cele de buzunar 2 A/h. Potențialul catodului depinzînd de pH variază cu viteza și timpul de descărcare. De aceea tensiunea scade.

Acumulatorul de plumb G. Planté (1859). Acumulatorul de plumb este format din două plăci de plumb cu ochiuri, umplute la catod cu plumb spongios și la anod cu dioxid de plumb. Electrolitul constă dintr-o soluție de H_2SO_4 38% (d = 1,290 cînd pila este încărcată).

$$(-)Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2\ (+) \tag{321}$$

Reacția globală conform teoriei dublei sulfatări se poate scrie :

$$Pb + H_2SO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O \tag{322}$$

La polul pozitiv au loc la descărcare reacțiile:

$$PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows Pb^{4+} + 2H_2O \qquad (323)$$

$$Pb^4 + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} \qquad (324)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \; (4H^+ + 2O^{2-} = 2H_2O) \qquad (325)$$

La polul negativ la descărcare au loc reacțiile:

$$Pb - 2e \rightleftarrows Pb^{2+} \qquad (326)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4 \qquad (327)$$

La încărcare procesul este invers. Pa baza lor forța electromotoare a pilei este 2,07 V. Eperimental s-a găsit 2,01–2,06 V. Capacitatea acumulatorului este de 16 Wh/kg. Acumulatorul restituie circa 90% din energia acumulată.

Acumulatorul fero-nichel. T. A. Edison a realizat în anul 1902 acumulatorul alcalin fier-nichel. El constă din pila:

$$(-)\ Fe \mid KOH\ sol \cdot conc \parallel Ni_2O_3 \cdot 3H_2O \mid Ni\ (+) \qquad (328)$$

Reacția globală la electrozi este:

$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + Fe \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} 2Ni\ (OH)_2 + Fe\ (OH)_2 \qquad (329)$$

Procesele de la anod sînt:

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e \qquad (330)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Fe\ (OH)_2 \qquad (331)$$

Procesele care au loc la catod sînt:

$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O \rightleftarrows 2Ni^{3+} + 6OH^- \qquad (332)$$

$$Ni^{3+} + e \rightleftarrows Ni^{2+}$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Ni\ (OH)_2 \qquad (333)$$

Tensiunea inițială este 1,5 V, cea medie 1,2 V și minimă 1,1 V. Randamentul de curent este 82%, cel de energie 60%, deci inferior celui de plumb. Se întreține mai ușor și este mai durabil.

Pile de combustie. Pilele cu gaz au avantajul de a folosi mai bine energia chimică a reacțiilor de ardere a unor substanțe. Se pot lua în considerare în primul rînd substanțele carbon, oxid de carbon și hidrogen. Pila Bischoff este formată dintr-un anod de cărbune, catod de magnetită poroasă și electrolitul din Na_2CO_3 topit. Reacția generală este:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad (334)$$

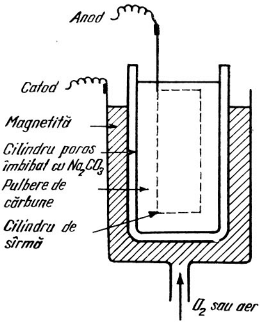


Fig. 337

Pilele de combustie transformă energia eliberată prin combustie direct în energie electrică. Pila Bischoff are aspectul din fig. 337. Pila se încălzeşte la 700° C. La catod au loc reacţiile:

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \qquad (335)$$

$$4Na^+ + 2O^{2-} \rightarrow 2Na_2O \qquad (336)$$

Reacţia totală la catod se scrie:

$$4Na^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2Na_2O \qquad (337)$$

La anod au loc reacţiile:

$$C - 4e \rightleftarrows C^{4+} \qquad (338)$$

$$2CO_3^{2-} + C^{4+} \rightleftarrows 3CO_2 \qquad (339)$$

Reacţia totală la anod se scrie:

$$2CO_3^{2-} + C - 4\ e = 3CO_2 \qquad (340)$$

Regenerarea electrolitului are loc în masa poroasă conform reacţiei următoare:

$$2Na_2O + 2CO_2 = 4Na^+ + 2CO_3^{2-} \qquad (341)$$

După Bischoff (1951) performanţa pilei se pretinde că ar fi 98% şi tensiunea 1,95 V. Din cauza rezistenţei interne randamentul tensiunii este circa 50% (0,6 V).

21

TEORIA ACIZILOR ŞI BAZELOR

Conceptul de acid a fost introdus de iatrochimistul O. Tachenius (*acidus* = *acru*) în sec. XVII, care a stabilit primul că în reacţia dintre un acid şi o bază se formează o sare.

R. Boyle (1663), studiind culorile unor sucuri de plante ajunge să dea prima definiţie a unui acid. Un acid înroşeşte hîrtia de turnesol şi o bază o înalbăstreşte. Alchimiştii au numit alcalii (*arab al kaljun* = cenuşe de vegetale) substanţele ce au gust leşietic şi colorează turnesolul roşu, în albastru. Termenul de bază (O. Tachenius se referă la faptul că la calcinarea unei sări, radicalul acid se volatilizează şi rămîne un rest fix, un oxid, rămîne baza (*basis*), fundamentul. G. F. Rouelle (1703—1770) a definit baza ca o substanţă capabilă să reacţioneze cu un acid şi să dea o sare (1774).

A. L. Lavoisier a formulat teoria după care oxigenul este elementul esenţial al tuturor acizilor. Pentru acest motiv el a dat numele de oxigen elementului respectiv (*oxus* = acid, *gennao* = a genera, în limba greacă). Întrucît cu reacţii cunoscute nu s-a putut pune în evidenţă oxigenul în acidul clorhidric A. L. Lavoisier a interpretat faptul că clorul este un oxid al unui element necunoscut numit murium, de unde numele de acid muriatic pentru acidul clorhidric. C. L. Berthollet (1795) a determinat compoziţia hidrogenului sulfurat şi a acidului cianhidric şi a arătat că nu conţin oxigen. Abia după ce H. Davy (1810) a preparat clorul prin electroliză, J. L. Gay-Lussac a arătat că este vorba de hidracizi şi de acizi oxigenaţi, în sensul ideilor lui A. L. Lavoisier. J. J. Berzelius a admis teoria lui A. L. Lavoisier şi abia în anul 1825 cînd a descoperit sulfo-sărurile a abandonat-o.

Th. Graham (1834) cercetînd acizii fosforului a observat că metalele pot substitui unul, doi sau trei atomi de hidrogen. Bazat pe aceste cercetări J. von Liebig a fondat teoria acizilor polibazici. Ch. Gerhardt (1845) a formulat legea bazicităţii acizilor după care s-a putut recunoaşte uşor că acidul acetic, clorhidric etc. sînt monobazici iar cel sulfuric, oxalic etc. sînt dibazici. Conform acestei concepţii, oxizii, nemetalelor SO_3, N_2O_3, P_2O_5 nu sînt acizi ci sînt nişte anhidride ale acizilor. A. Hantsch (1899) a introdus noţiunea de pseudobază.

TEORIA DISOCIAŢIEI ELECTROLITICE

La originea teoriei disociaţiei electrolitice stau progresele din electrochimie. Th. von Grotthus (1805), A. W. Williamson (1851) R. Clausius (1857) W. Hittorf (1866—1869), H. von Helmholtz (1882), A. Bartoli (1882) au admis că unele substanţe, în soluţie apoasă, sînt disociate în ioni.

Acizii, bazele şi sărurile prezintă un fenomen de disociere electrolitică în soluţie apoasă. S. Arrhenius (1887) a arătat că totalitatea proprietăţilor unor soluţii poate fi înţeleasă numai dacă se admite că la dizolvarea în apă moleculele se disociază în ioni.

Forţele care se exercită între ionii din soluţie sînt de natură electrostatică. Între moleculele neutre, se exercită în soluţie forţe J. D. van der Waals. Atît pentru neelectroliţi cît şi pentru electroliţi, în soluţii diluate, sînt valabile legi corespunzătoare unei stări ideale cărora li se fac corecţii empirice sau teoretice cînd starea sistemului diferă de cea ideală.

S. Arrhenius (1887) a explicat factorul izotonic ($P = icRT$), i, al lui J. H. van't Hoff prin ipoteza disocierii.

Pentru aprecierea disocierii electrolitice s-a introdus noţiunea de grad de disociere. Se înţelege prin *grad de disociere*, α, fracţiunea din numărul de molecule iniţiale neutre care s-au disociat în ioni. Dacă n_0 este numărul de moli, înainte de disociere, al unei combinaţii binare $K_m A_p$, atunci după disociere, cu gradul de disociere α, se obţine $n = n_0(1-\alpha)$ mol nedisociaţi, $n_K = mn_0 \alpha$ cationi şi $n_A = pn_0\alpha$ anioni. În consecinţă numărul total de moli este:

$$n = n_0 \left[1 + (m + p - 1)\ \alpha\right] \tag{1}$$

În locul concentraţiei molare $c = \frac{n}{v}$, la soluţiile de neelectroliţi, se foloseşte concentraţia echivalentă (val/l). Aceasta se defineşte pentru ioni, ca produsul dintre concentraţia molară şi valenţă:

$$C_K = \frac{n_K v_K}{v} = \frac{v_K m n_0 \alpha}{v} \tag{2}$$

şi

$$C_A = \frac{n_A v_A}{v} = \frac{v_A p n_0 \alpha}{v} \tag{3}$$

unde C_K şi C_A sînt concentraţiile echivalente ale cationului şi anionului, v_K şi v_A sînt valenţele cationului şi anionului, iar v este volumul soluţiei. Soluţia este, din punct de vedere electric, neutră ($n_A v_A = n_K v_K$ şi $mv_K = pv_A$).

Determinarea gradului de disociere electrolitică. Gradul de disociere electrolitică se măsoară prin metoda scăderii punctului de îngheţare, prin metode optice, prin măsurarea vitezei de reacţie, prin metoda conductibilităţii electrice, prin măsurarea forţei electromotoare, prin metoda scăderii presiunii de vapori.

Metoda măsurătorilor de mărimi coligative. Coborîrea presiunii de vapori, ridicarea temperaturii de fierbere, coborîrea punctului de topire, presiunea osmotică sînt proprietăţi coligative. Pentru a pune de acord valorile calculate cu cele determinate pentru mărimile coligative ale soluţiilor de electroliţi slabi se introduce factorul lui J. H. van't Hoff, i care măsoară raportul între valoarea reală M_{real} a masei moleculare şi cea aparentă M_{exp} obţinută experimental. Dacă se notează cu Δ_{exp} valoarea primei mărimi coligative de mai sus determinată experimental şi cu Δ_{calc} valoarea calculată cu ajutorul masei moleculare reale, se obţine relaţia :

$$i = \frac{M_{real}}{M_{exp}} = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{calc}} \tag{4}$$

Factorul lui J. H. van't Hoff este egal cu numărul total de ioni existent în soluţie :

$$1 + (m + p - 1)\,\alpha = 1 + (k - 1)\,\alpha = i \tag{5}$$

unde m reprezintă numărul de cationi şi p numărul de anioni în care se disociază o combinaţie de tip K_mA_p.

Ţinînd seama de egalitatea de mai sus se poate scrie :

$$\alpha\,(k-1) + 1 = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{calc}} = \frac{M_{real}}{M_{exp}}$$

de unde :

$$\alpha = \frac{\Delta_{exp} - \Delta_{calc}}{\Delta_{calc}\,(k-1)} = \frac{M_{real} - M_{exp}}{M_{exp}\,(k-1)} \tag{6}$$

Metode optice. Coeficientul molar de extincţie al electroliţilor slabi formaţi fie din molecule nedisociate colorate fie dintr-un ion colorat, variază cu concentraţia. În alte cazuri un electrolit slab disociat roteşte planul de polarizare al luminii. Aceste proprietăţi servesc la determinarea concentraţiei moleculelor sau ionilor respectivi. Există substanţe (indicatori) care pun în evidenţă, printr-o reacţie de culoare, o anumită concentraţie a ionilor de hidrogen. Cunoscînd concentraţia unor ioni într-o soluţie de electrolit slab se poate determina gradul de disociere.

Metoda vitezei de reacţie. Viteza unor reacţii depinde de concentraţia unui ion în soluţie care ia parte la reacţie (OH^-, la saponificare), sau are un rol catalitic (H^+, la inversia zaharozei). Este necesară o experienţă prealabilă cu concentraţii cunoscute, spre a putea determina din viteza de reacţie, concentraţia unei soluţii necunoscute.

Metoda conductibilităţii electrice (*W. Ostwald 1888*). Ionii ca purtători de sarcini contribuie la conductibilitate. Conductibilitatea este proporţională cu numărul ionilor m_i din celula de măsurare $\lambda \sim c_i = m_i \alpha c_0$. Pentru o diluţie infinită $c_{0,\infty}$, gradul de disociere trebuie să fie egal cu unitatea. Deci: $\lambda_\infty \sim m_i c_{0,\infty}$. Gradul de disociere se poate deci formula astfel:

$$\alpha = \frac{\lambda_v / c_0}{\lambda_\infty / c_{0,\infty}} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \qquad (7)$$

Cînd c_0 este concentraţia molară, λ/c_0 se numeşte conductibilitate molară, cînd c_0 este concentraţia echivalentă atunci Λ_c şi Λ_∞ sînt conductibilităţi echivalente. Deci gradul de disociere electrolitică se poate măsura din conductibilităţi molare sau echivalente.

Metoda forţei electromotoare. Cu ajutorul unei pile de concentraţie se poate măsura raportul concentraţiei unor ioni. Pentru a determina concentraţia necunoscută a ionilor este necesar să se formeze o curbă etalon cu concentraţii cunoscute.

Acizi şi baze în teoria disociaţiei electrolitice. În teoria disociaţiei electrolitice se numesc acizi substanţele care dizolvate în apă pun în libertate ioni de hidrogen:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^- \qquad (8)$$

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^- \qquad (9)$$

Acizii în stare pură nu conduc curentul electric sau îl conduc slab. În soluţie apoasă conduc bine curentul electric. Reacţia fierului cu o soluţie apoasă de acid clorhidric este o reacţie cu ionii de hidrogen din soluţie:

$$Fe + 2\ H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + H_2 \qquad (10)$$

Conform teoriei disociaţiei se numeşte bază, o substanţă care în soluţie apoasă pune în libertate ioni de hidroxid:

$$KOH = K^+ + HO^- \qquad (11)$$

O reacţie de neutralizare este de fapt o reacţie între ionii de hidrogen şi hidroxid, care formează o moleculă de apă nedisociată:

$$HA + BOH = BA + H_2O \text{ sau } H^+ + HO^- = H_2O \qquad (12)$$

Se scrie reacţia ionic, fiindcă acidul şi baza în soluţie apoasă, sînt disociaţi în ioni şi reacţionează numai componentele care dau compuşi nedisociaţi (H_2O). Sarea BA se găseşte disociată în ioni ca şi înainte de reacţie.

Căldura de neutralizare $\Delta H = -13{,}7$ kcal/mol este independentă de natura anionilor şi cationilor cît timp este vorba de un acid tare şi o bază tare, care în soluţie sînt total disociaţi. Aceasta arată că reacţia depinde de ionii de hidrogen şi hidroxid şi nu depinde de ceilalţi anioni

și cationi. La acizi și baze slabe care sînt incomplet disociați căldura de neutralizare variază.

Conform teoriilor vechi, tăria acizilor era stabilită de regula: un acid mai tare scoate din sărurile sale un acid mai slab. Acest lucru este valabil în unele cazuri cînd este vorba de acizi de tărie foarte diferită.

Acizii clorhidric și azotic de tărie comparabilă, se pot scoate dintr-un sistem în care intervine acidul sulfuric nu pe baza tăriei lor mai mici, ci pe baza faptului că sînt mai volatili decît acidul sulfuric.

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3 \quad (13)$$

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \quad (14)$$

Acizii ficși, stabili la temperatură înaltă, scot din reacție acizi mai volatili despre care se știe că sînt mult mai tari. Astfel la încălzirea acidului boric, un acid slab, cu o sare a unui acid mai puternic, un azotat de exemplu se formează borax și se pune în libertate acidul azotic, deoarece acidul boric nu este volatil.

Echilibrul se deplasează spre dreapta cînd se tratează sulfatul de argint cu acid clorhidric, deci o sare a unui acid mai tare cu un acid mai slab:

$$2HCl + Ag_2SO_4 = 2AgCl + H_2SO_4 \quad (15)$$

Explicația constă în faptul că clorura de argint este un compus greu solubil și echilibrul se deplasează spre dreapta. Aceste considerații se aplică și la baze.

O bază mai tare scoate din sărurile sale pe una mai slabă sau insolubilă:

$$NaOH + NH_4Cl = NH_3 + NaCl + H_2O \quad (16)$$

și

$$2NH_4OH + MgSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + Mg(OH)_2 \quad (17)$$

Tăria acizilor s-a mai apreciat și din violența cu care aceștia atacau metalele. Ambele formulări de mai sus erau confuze.

S. Arrhenius a dat un aspect cantitativ teoriei sale înlocuind acest mod de a aprecia tăria acizilor și bazelor cu noțiunea științifică de grad de disociere.

Valorile anormale obținute la măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor, a presiunii osmotice, a urcării punctului de fierbere, a coborîrii punctului de topire implică disocierea electrolitică și au reprezentat un suport al ei.

Proprietatea unor acizi de a cataliza unele reacții este proporțională cu conductibilitatea specifică a soluției, deci cu concentrația ionilor de hidrogen. A. Lapworth (1915) a atacat teoria activității catalitice S. Arrhenius-W. Ostwald. S-a arătat mai tîrziu că poate

avea acţiune catalitică pe lîngă ionii de hidrogen şi acidul nedisociat sau anionul din soluţie, în dezacord cu teoria disociaţiei.

Ionii de hidrogen şi de hidroxid sînt hidrataţi. Nu se precizează în teoria disociaţiei dacă, de exemplu, acidul clorhidric sau hidroxidul de sodiu se disociază ei înşişi, sau dacă ionii de hidrogen şi cei de hidroxid provin din disocierea apei şi are loc un mecanism ca mai jos:

$$HCl + HO^- + H^+ = Cl^-(H_2O) + H^+ \quad (18)$$

şi

$$KOH + H^+ + HO^- = K^+(H_2O) + HO^- \quad (19)$$

Teoria lui S. Arrhenius este limitată la soluţiile apoase, în care există atît ioni de hidrogen cît şi de hidroxid.

Definiţia bazelor a ridicat şi mai mari obiecţii. Amoniacul şi aminele organice nu conţin grupe hidroxid HO^-. Existenţa moleculei de hidroxid de amoniu NH_4OH este pusă la îndoială, deşi se formula caracterul bazic al amoniacului în apă astfel:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \quad (20)$$

Folin şi Flander (1912) au titrat un mare număr de acizi în dizolvanţi organici (benzen, toluen, cloroform, tetraclorură de carbon), folosind etoxidul sau amidura de sodiu:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5O^- + Na^+ + 1/2\, H_2 \quad (21)$$

$$NH_3 + Na = NH_2^- + Na + 1/2\, H_2 \quad (22)$$

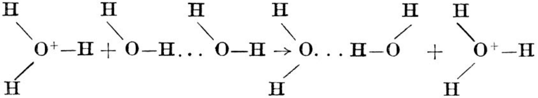
Cu etoxid de sodiu ei au titrat clorura de mercur (II) în prezenţa fenolftaleinei. Componenta bazică în aceste cazuri o constituie ionii $C_2H_5O^-$ şi NH_2^-. Există deci îşi alte baze decît cele ce conţin ionii hidroxid HO^-. Ionul hidroxid HO^- este determinat de prezenţa apei. Din reacţia cu clorura de mecur (II) se trage concluzia că există şi alţi acizi decît cei ce conţin ionii de hidrogen.

Se ştia că piridina şi o serie de compuşi asemănători au caracter bazic în dizolvanţi neapoşi. Pe de altă parte, unii dizolvanţi neapoşi nu se ionizează şi de asemenea unele baze nu sînt ionice (piridina). Dacă are loc o ionizare a unor substanţe în dizolvanţi apoşi, componenta care se recunoaşte ca bază nu este totdeauna un hidroxid.

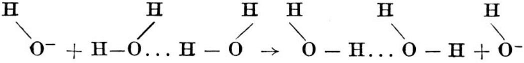
TEORIA TRANSFERULUI DE PROTONI

Sînt dovezi că ionul de hidrogen, contrar teoriei disociaţiei, nu poate exista în stare liberă în soluţie. În apă, ionul de hidrogen se găseşte sub formă de ioni hidroniu H_3O^+ sau hidroxoniu, în alcool sub formă de ioni alcooloniu sau etoxoniu $C_2H_5OH_2^+$ etc. Deci aspectul ionilor de hidrogen

depinde de dizolvantul folosit. Diametrul protonului este de ordinul 10^{-13} cm, deci mai mic decît ceilalți ioni de circa 10^5 ori. Conform legii lui G. G. S t o k e s , ar însemna ca mobilitatea ionilor de hidrogen să fie comparabilă cu a ionilor metalelor. Deși ionul de hidrogen are o mobilitate mai mare decît ceilalți ioni, totuși nu diferă cu acest ordin de mărime. Mobilitatea mare a ionului de hidrogen și de hidroxid se explică prin propagarea protonului printr-un lanț de molecule de apă spre catod și spre anod fără ca același proton să parcurgă întregul spațiu. La capătul opus se desprinde un ion de hidroniu sau hidroxid :

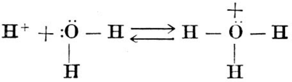


(23)



(24)

Este vorba de o reorganizare a unor legături de hidrogen. Căldura de hidratare a ionului de hidrogen este foarte mare :



$\Delta H = -282$ kcal/mol (25)

Dacă se consideră că variația entalpiei libere de hidratare este aproximativ egală cu căldura de hidratare de mai sus, se folosește ecuația $\Delta G = -RT \ln K$ și se obține pentru $K = \dfrac{[H_3O^+]}{[H^+][HO^-]} = 10^{200}$ la $T = 298$ °K. Aceasta indică faptul că echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta. Protonii nu există decît în procesele de descărcări în gaze.

Analogia între reacția de mai sus și cea de formare a ionului amoniu a fost susținută prin metoda razelor X, care a stabilit că rețelele monohidratului acidului percloric $HClO_4 \cdot H_2O$ și ale percloratului de amoniu sînt ionice și izomorfe, ceea ce permite să se scrie o formulă mai corectă pentru acidul percloric hidratat $H_3O^+ \; ClO_4^-$.

Se știe că dioxidul de sulf lichid, la -30 °C, dizolvă acidul bromhidric dînd o soluție care nu conduce curentul. Soluția de acid bromhidric în dioxid de sulf dizolvă un mol de apă H_2O la un mol acid bromhidric HBr dînd o soluție bună conducătoare, datorită reacției :

$$H_2O + HBr = H_3O^+ + Br^- \qquad (26)$$

Toate fenomenele de mai sus observate în soluţia apoasă se observă şi în alte cazuri în care ele nu pot fi explicate pe baza teoriei disociaţiei electrolitice. Astfel, clorura de amoniu care în apă este o sare, în amoniac lichid este o bază şi dizolvă metale dînd hidrogen. Acidul azotic în acid fluorhidric este o bază. Deşi anilina şi acidul acetic dizolvaţi separat în benzen nu conduc curentul, la amestecare are loc o neutralizare, se formează o sare care conduce curentul. Cataliza acido-bazică este provocată şi de alţi ioni (NH_4^+, CH_3COO^-) sau chiar molecule neutre.

În teoria disociaţiei procesul (27) se numeşte disocierea unui acid, procesul (28) neutralizare şi procesul (29) hidroliză:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \tag{27}$$

$$HCN + NH_3 \rightleftharpoons NH_4CN \tag{28}$$

$$H_2O + CN^- \rightleftharpoons HO^- + HCN \tag{29}$$

Între aceste trei procese, nu există o deosebire principială. Fiecare constă din transferul unui proton de la prima la a doua moleculă.

Pornind de la observaţiile de mai sus, J. N. Brönsted şi simultan T. M. Lowry (1923) au elaborat teoria transferului de protoni. Această teorie defineşte proprietăţile acido-bazice printr-un singur element. După teoria transferului de protoni, se numeşte *acid*, o substanţă care pierde protoni şi *bază*, o substanţă care poate cîştiga un proton. Altfel spus un acid este donor de protoni şi o bază acceptor de protoni. Pierzînd un proton, acidul A_1 se transformă în baza B_1:

$$A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+ \tag{30}$$

Baza B_1 este conjugata acidului A_1 şi invers. Protonul ca şi electronii nu pot exista liberi în soluţie. Pentru acest motiv sînt cuplate totdeauna două reacţii de tipul (30), în care un acid A_1 cedează un proton unei baze B_2 care devine un acid A_2 iar acidul însuşi se transformă în baza conjugată lui B_1. Reacţia se scrie, astfel:

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 \tag{31}$$

O reacţie cu transfer de protoni se numeşte reacţie protolitică.

Iată cîteva reacţii protolitice:

$$\begin{array}{cccc} \text{Acid} & \text{Bază} & \text{Acid} & \text{Bază} \end{array}$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \tag{32}$$

$$(C_6H_5)_3CH + NH_2^- \rightleftharpoons NH_3 + (C_6H_5)_3C^- \tag{33}$$

$$HBr + H_3N^+ - NH_2 \rightleftharpoons H_3N^+ - N^+H_3 + Br^- \tag{34}$$

Acizii pot fi anioni, cationi sau molecule neutre.

Se pot scrie cîteva exemple în acest sens:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 \quad (35)$$

$$C_2H_5OH + HCl \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + Cl^- \quad (36)$$

$$[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + H_3O^+ \rightleftarrows [Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + H_2O \quad (37)$$

Bazele pot fi şi ele cationi, anioni şi molecule neutre. Disocierea în sensul teoriei lui S. Arrhenius nu este posibilă, de aceea în cazul acizilor şi bazelor se foloseşte termenul de ionizare. Reacţiile protolitice înglobează sub aceeaşi denumire de reacţii cu transfer de protoni, toate reacţiile care în teoria disociaţiei aveau diferite denumiri. Astfel dintre reacţiile:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (38)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3 \quad (39)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad (40)$$

prima este o reacţie de ionizare de la stînga la dreapta sau de neutralizare în sens invers, a doua este o reacţie de hidroliză de la stînga la dreapta sau de neutralizare în sens invers şi a treia este o reacţie de hidroliză de la stînga la dreapta şi acţiunea tampon a fosfatului secundar în prezenţa unui acid tare în sens invers.

În aceste reacţii apa funcţionează ca o bază. În următoarele reacţii apa funcţionează ca un acid a cărui bază conjugată este ionul hidroxid HO^-:

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + HO^- \quad (41)$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \quad (42)$$

$$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftarrows H_2PO_4^- + HO^- \quad (43)$$

Din cauza acestei posibilităţi duble, apa este numită un dizolvant amfoter, amfiprotic. Caracterul dublu de acid şi bază al apei poate fi pus în evidenţă şi prin reacţia:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \quad (44)$$

În teoria protolitică, neutralizarea acizilor tari şi a bazelor tari este procesul invers al reacţiei (44). În mod cu totul analog se comportă dizolvanţii amfoteri, amfiionolitici sau amfiprotici:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \quad (45)$$

$$SO_2 + SO_2 \rightleftarrows SO_3^{2-} + SO^{2+} \quad (46)$$

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad (47)$$

$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \quad (48)$$

Procesele acestea se numesc autoprotolitice. Conductibilitatea dizolvanţilor puri este foarte mică, ceea ce arată că aceste echilibre sînt puţin deplasate spre dreapta.

Dizolvanţii se clasifică, în teoria J. N. Brönsted—T. M. Lowry, în dizolvanţi acceptori de protoni adică bazici sau protofilici, dizolvanţi donori de protoni adică acizi sau protogenici, dizolvanţi capabili să accepte şi să cedeze protoni adică amfoteri sau amfiprotici, şi în dizolvanţi care nu acceptă şi nici nu cedează protoni, adică aprotici.

Reacţii protolitice de tip (41), (42), (43), pot avea loc şi în alţi dizolvanţi, cum ar fi de exemplu în amoniac lichid :

$$HNO_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NO_3^- \qquad (49)$$

Teoria transferului de protoni limitează denumirea de acid la cedarea de protoni. Se cunosc astăzi substanţe cu caracter acid sau bazic în care nu este vorba de o cedare sau acceptare de protoni. De exemplu, conductibilitatea anhidridei acetice şi a dioxidului de sulf lichid se explică prin caracterul lor amfoter :

$$(CH_3CO)_2O \rightleftarrows CH_3CO^+ + CH_3COO^- \qquad (50)$$

$$SO_2 + SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-} \qquad (51)$$

Soluţiile de dizolvanţi aprotici nu pot fi nici acide, nici bazice ceea ce înseamnă o limitare a teoriei transferului de protoni. Teoria lui E. Hückel (1928) care presupune că ionul hidroniu H_3O^+ ciocnind moleculele de apă ejectează un proton care sare la o altă moleculă de apă este contrazisă de Wulf (1941).

Prin teoria lui E. Darmois (1941) s-a calculat pentru proton conductibilitatea echivalentă $\Lambda = 350\ \Omega^{-1}\,cm^2$ şi experienţa dă valoarea $\Lambda = 349{,}7\ \Omega^{-1}\,cm^2$. L. Ochs, I. Gueron, M. Magat (1940) au arătat că nu apare vreo linie nouă în spectrul Raman al acidului clorhidric nici la o concentraţie 19 N. Pentru acidul cloric monohidratat $HClO_3 \cdot H_2O$, C. H. Miller (1950) a arătat că nu este vorba de vreo linie nouă Raman diferită de ale moleculelor separate. Cu toate aceste limitări, teoria lui J. N. Brönsted este foarte larg folosită.

Teoria sistemelor dizolvant. Această teorie a fost iniţiată în 1905 de E. C. Franklin. El a pornit de la asemănarea modului de ionizare a apei şi a amoniacului :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (52)$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad (53)$$

$$2I_2 \rightleftarrows I^+ + I_3^- \qquad (54)$$

$$COCl_2 \rightleftarrows CO^{2+} + 2Cl^- \qquad (55)$$

Aceşti dizolvanţi sînt puţin disociaţi, combinaţiile care se dizolvă în aceşti dizolvanţi sînt disociate în ioni. Şi în aceşti dizolvanţi există

electroliţi tari, slabi sau amfoteri care se comportă ca acizi sau baze în sisteme apoase. În aceşti dizolvanţi se pot face titrări conductometrice. Indicatorii acido-bazici organici îşi schimbă culoarea la punctul de echivalenţă.

Substanţele asemănătoare clorurii de amoniu sînt acizi şi cele asemănătoare amidurii de sodiu, baze, în amoniac lichid. Ele se neutralizează în amoniac lichid ca şi în apă :

$$H_3OCl + NaOH = NaCl + 2H_2O \qquad (56)$$

$$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3 \qquad (57)$$

Amidura de zinc $Zn(NH_2)_2$ este un amfoter ca şi hidroxidul de zinc $Zn(OH)_2$, aşa cum rezultă din reacţiile :

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Zn(OH)_4] \qquad (58)$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 \rightleftharpoons K_2[Zn(NH_2)_4] \qquad (59)$$

Metalele degajă hidrogen cu ionul hidroniu H_3O^+, în apă, ca şi cu ionii amoniu NH_4^+ în amoniac :

$$2H_3O^+ + Mg = Mg^{2+} + 2H_2O + H_2 \qquad (60)$$

$$2NH_4^+ + Mg = Mg^{2+} + 2NH_3 + H_2 \qquad (61)$$

H. P. Cady şi H. M. Elsey (1928) au definit un acid ca o soluţie care dă naştere unui cation caracteristic dizolvantului şi o bază, ca o soluţie care dă naştere unui anion caracteristic dizolvantului.

G. Jander (1939) a interpretat cu aceste definiţii lucrările sale cu dioxid de sulf lichid. În dioxid de sulf lichid, diclorura de tionil şi sulfitul de tetrametilamoniu sînt baze, iar sulfatul de aluminiu este amfoter. Reacţia de ionizare a dizolvantului şi de neutralizare a substanţelor indicate se scrie :

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-} \qquad (62)$$

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2SO_3 \rightleftharpoons 2[(CH_3)_4N]Cl + 2SO_2 \qquad (63)$$

Sulfitul de aluminiu insolubil în dioxid de sulf se dizolvă la adaos de diclorură de tionil $SOCl_2$ sau sulfit de tetrametilamoniu ca şi $Al(OH)_3$ (insolubil în apă) la adaos de acid azotic sau hidroxid de potasiu. Ideile esenţiale ale teoriei sistemelor dizolvant sînt date în reacţiile de neutralizare :

$$H_3OBr + KOH = KBr + 2H_2O \qquad (64)$$

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2NH_3 \qquad (65)$$

$$C_2H_5OH_2Br + C_2H_5OK = KBr + 2C_2H_5OH \qquad (66)$$

$$SOBr_2 + K_2SO_3 = 2KBr + 2SO_2 \qquad (67)$$

$$COCl[AlCl_4] + KCl = K[AlCl_4] + COCl_2 \tag{68}$$

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3 \tag{69}$$

$$(SeOCl)_2[SnCl_6] + 2KCl = K_2[SnCl_6] + 2SeOCl_2 \tag{70}$$

Lipsurile teoriei sistemelor dizolvant constau în faptul că limitează proprietăţile acido-bazice la sisteme dizolvant şi se bazează pe faptul că ionizarea este un factor important în determinarea proprietăţilor acido-bazice. În reacţiile de mai sus, numai dizolvantul se scrie nedisociat. Din acest punct de vedere teoria lui J. N. Brönsted este mai aproape de realitate, întrucît după aceasta acizii şi bazele nu sînt în mod necesar ionice.

Teoria J. Ussanovich (1939). L. Ebert şi Konopik au încercat să reconcilieze aspectele contradictorii ale teoriei de mai sus. J. Ussanovich defineşte acidul ca o substanţă capabilă să cedeze cationi sau să se combine cu anionii şi baza, o substanţă capabilă să cedeze anioni sau să se combine cu cationii. Se sugerează faptul că reacţiile de oxido-reducere sînt cazuri speciale ale fenomenelor acido-bazice. Un acid se combină cu electronii ca şi cu anionii, o bază cedează electroni acizilor. Conform acestei teorii, trioxidul de sulf SO_3 şi Sb_2S_5 sînt acizi fiindcă se pot combina cu un anion (O^{2-} şi respectiv S^{2-}):

$$SO_3 + O^{2-} = SO_4^{2-} \tag{71}$$

$$Sb_2S_5 + 3\ S^{2-} = 2SbS_4^{3-} \tag{72}$$

Teoria nu ia în considerare nesaturarea de coordinaţie, care joacă un rol important în determinarea acidităţii şi bazicităţii.

TEORIA ELECTRONICĂ A ACIZILOR ŞI BAZELOR

G. N. Lewis (1923) a încercat să reconcilieze teoria transferului de protoni cu cea a sistemelor dizolvant. G. N. Lewis şi-a formulat teoria electronică a acizilor şi bazelor bazîndu-se pe patru „criterii fenomenologice". Acizii şi bazele trebuie să dea reacţii de neutralizare, să poată fi titraţi sau titrate în prezenţa indicatorilor, să poată deplasa cei sau cele puternice pe cei sau cele slabe şi să acţioneze, în general, drept catalizatori. Aceste definiţii conţin teoria disociaţiei, a sistemelor dizolvant şi a transferului de protoni. Definiţia nu depinde de dizolvant sau de un element particular. G. N. Lewis a conchis că acidul este o moleculă acceptoare de perechi de electroni, iar baza este o moleculă donoare de perechi de electroni, în sensul ideilor lui N. V. Sidgwick. Neutralizarea este echivalentă cu formarea unei legături coordinative între acid şi bază. Definiţia este valabilă cînd acidul şi baza sînt ionul de hidrogen şi ionul de hidroxid, cît şi de exemplu triclorura de bor şi amoniacul etc.

$$H^+ + {}^-:\ddot{\underset{..}{O}}:H = H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \quad (73)$$

$$Cl_3B + :NH_3 = Cl_3B:NH_3 \quad (74)$$

Bazele cedează o pereche de electroni unui acid spre a forma o legătură covalentă coordinativă între ei.

$$H:\underset{..}{\overset{H}{\ddot{O}}}: + H:\underset{..}{\ddot{Cl}}: = H:\underset{H}{\ddot{O}}:H:\underset{..}{\ddot{Cl}}: = \left(H:\underset{H}{\ddot{O}}:H\right)^+ + :\underset{..}{\ddot{Cl}}:^- \quad (75)$$

$$Br_3Al + :NC_5H_5 = Br_3Al:NC_5H_5 = :\underset{..}{\ddot{Br}}:^- + [Br_2Al:NC_5H_5]^+ \quad (76)$$

Teoria lui G. N. Lewis explică acţiunea acizilor asupra metalelor tot prin cedarea unui dublet de către metal, protonilor:

$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2 \quad (77)$$

O soluţie de triclorură de aluminiu în fosgen dizolvă metalele cu eliberare de oxid de carbon:

$$COCl_2 + 2AlCl_3 \rightleftharpoons 2\ [AlCl_4]^- + CO^{2+} \quad (78)$$

$$CO(AlCl_4)_2 + Ca = CO + Ca\ [AlCl_4]_2 \quad (79)$$

P. Schenk şi Plotz (1933) au preparat monoxidul de sulf prin acţiunea metalelor asupra diclorurii de tionil, care trebuie considerată că conţine un cation care acţionează asupra metalului, dezvoltînd monoxid de sulf:

$$SOCl_2 + Me^{II} = SO + MeCl_2 \quad (80)$$

Reacţiile cu compuşi amfoteri au loc pentru motivul că ionii care iau naştere sînt acizi puternici, cu tendinţă puternică de a-şi completa orbitalii liberi:

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- \quad (81)$$

$$Al(NH_2)_3 + NH_2^- \rightleftharpoons [Al(NH_2)_4]^- \quad (82)$$

De exemplu tetraclorura de staniu şi tetrafluorura de siliciu sînt acizi puternici fiindcă adiţionează ionii de clor sau fluor, formînd ionii complecşi $[SnCl_6]^{2-}$ şi $[SiF_6]^{2-}$. Reacţiile acido-bazice satisfac cele patru criterii de mai sus şi teoriile disociaţiei, a sistemelor dizolvant şi a transferului de protoni. Acestea sînt cazuri speciale ale teoriei electronice. Se prezintă mai jos cîte o reacţie de neutralizare, deplasare, ionizare, hidroliză, caracter amfoter şi respectiv formare de complecşi. Prima substanţă este acidul, a doua, baza:

$$COCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons COCl_2 \quad (83)$$

$$BCl_3 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2O : BCl_3 \quad (84)$$

$$AlCl_3 + COCl_2 = COCl^+ + [AlCl_4]^- \quad (85)$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad (86)$$

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- \quad (87)$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \quad (88)$$

Cataliza acidă este provocată nu numai de H^+ ci şi de $AlCl_3$, BF_3, HF, SO_3.

Teoria lui G. N. Lewis nu înglobează reacţiile de oxido-reducere şi reacţiile între molecule cu electroni impari. Spre deosebire de reacţiile acido-bazice în care se formează o nouă legătură coordinativă, în cele de oxido-reducere se formează o legătură covalentă ca şi în cele cu electroni impari:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl \quad (89)$$

$$NO_2 + NO_2 = N_2O_4 \quad (90)$$

Pentru a îngloba şi celelalte tipuri de reacţii într-o formă generală se poate afirma, că se petrec acele reacţii, care dau cea mai stabilă configuraţie electronică.

Teoria G. N. Lewis, nu cuprinde toate substanţele. Pentru acest motiv N. Bjerrum consideră acizi, substanţele capabile să cedeze protoni, consideră baze, substanţele care acceptă protoni, şi posedă electroni liberi şi consideră antibaze, substanţele care acceptă perechi de electroni.

ECHILIBRE PROTOLITICE

Acizii neutri în stare pură sînt formaţi din molecule neionizate. În stare solidă formează reţele moleculare. În soluţie apoasă ei se ionizează conform reacţiei:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (91)$$

Tăria unui acid într-un dizolvant dat, depinde de afinitatea faţă de proton a acidului şi a dizolvantului. Tăria acidului este caracterizată de constanta echilibrului protolitic (91). Acizii aproape complet ionizaţi în soluţie apoasă se numesc acizi tari. Pentru aceştia echilibrul (91) este practic complet deplasat spre dreapta. Acizii care în soluţie apoasă sînt puţin disociaţi sau pentru care echilibrul de mai sus este deplasat spre stînga se numesc acizi slabi.

Aceleaşi consideraţii se aplică reacţiei de disociere a bazelor în soluţie apoasă:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^- \quad (92)$$

Tăria bazelor poate fi definită analog prin ionizarea lor sau prin constanta echilibrului protolitic (92). Bazele tari sînt electroliţi tari adică ele constau din ioni în stare cristalină şi în soluţie apoasă; echilibrul (92) este practic complet deplasat spre dreapta. Tăria acizilor, bazelor a electroliţilor, în general, se poate determina şi pe alte căi : din conductibilităţile echivalente, pe cale crioscopică, ebulioscopică, presiune osmotică. În tabelul 196 este trecut procentul ionizării ($\alpha.100$) unor acizi şi baze la 25°C şi diferite molarităţi.

Tabelul 196. **Procentul ionizării unor acizi şi baze în funcţie de concentraţie**

Acizi şi baze	Molaritatea				
	2,0	1,0	0,1	0,01	0,001
HCl (tare)	69,3	79,6	94,8	99,8	100,0
HNO_3 (tare)	73,9	84,8	96,0	99,3	100,0
H_2SO_4 (tare)	39,9	50,7	60,7	79,6	97,7
H_3PO_4 (mediu)	16,1	17,5	27,5	59,0	89,0
HCOOH (slab)	1,03	1,5	4,5	13,4	35,8
CH_3COOH (slab)	0,30	0,37	1,3	4,2	12,8
H_2CO_3 (slab)	—		—	—	0,017
$C_2O_4H_2$ (slab)	—	0,15	0,31	0,42	0,48
KOH (bază tare)	66,3	81,9	95,0	99,9	100,0
NaOH (tare)	57,0	76,6	92,9	99,5	100,0
$Ba(OH)_2$ (tare)	—	—	—	88,4	96,0
NH_4OH (slabă)	0,30	0,42	1,32	4,15	12,52

Acizi şi baze conjugate. Aplicarea legii maselor la echilibrele de mai sus furnizează o altă cale prin care se poate aprecia echilibrul de disociere. Un echilibru protolitic se scrie în general :

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2 \tag{93}$$

El este suma reacţiilor :

$$A_1 \rightleftarrows B_1 + H^+ \quad \text{şi} \quad B_2 + H^+ \rightleftarrows A_2 \tag{94}$$

care nu pot exista separat, deoarece protonii nu pot exista liberi în soluţie. Protonii eliberaţi de un acid sînt imediat fixaţi de o bază.

Acidul A_1 şi baza B_1 se numesc conjugate. În mod asemănător, acidul A_2 şi baza B_2 sînt conjugate.

Reacţiile (94) caracterizează procesul de disociere, sau altfel spus, afinitatea faţă de proton a acidului sau bazei (dizolvantului). Aplicînd legea maselor echilibrelor (94) se obţine constanta de echilibru în cazul cedării protonului şi constanta de echilibru în cazul acceptării protonului, numite constantă de aciditate şi constantă de bazicitate.

$$K_{A_1} = \frac{a_{B_1} \cdot a_{H^+}}{a_{A_1}} \quad \text{şi} \quad K_{B_2} = \frac{a_{A_2}}{a_{B_2} \cdot a_{H^+}} \tag{95}$$

Valorile constantelor de aciditate sau de bazicitate nu se pot măsura direct. Reacţiile de disociere acido-bazică, care se reduc la un schimb de protoni se numesc reacţii protolitice. Se studiază direct deci numai sistemele duble de tipul acid-bază (93), a căror constantă protolitică se scrie :

$$K_p = \frac{a_{B_1} \cdot a_{A_2}}{a_{A_1} \cdot a_{B_2}} = K_{A_1} \cdot K_{B_2} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{K_{B_2}}{K_{B_1}} = \frac{1}{K_{B_1} \cdot K_{A_2}} \tag{96}$$

în care s-a folosit relaţia $K_{B_1} \cdot K_{A_1} = 1$. Pentru procesul protolitic :

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+ \tag{97}$$

se scrie în cazul unei soluţii diluate cînd activităţile se pot înlocui prin concentraţii :

$$K_p = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HCl} \cdot c_{H_2O}} \tag{98}$$

Dacă dizolvantul este în exces şi concentraţia sa constantă, se pot îngloba în constantă şi se scrie:

$$K_p \cdot c_{H_2O} = 55{,}5\ K_p = K_d = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HCl}} \tag{99}$$

K_d este constanta de disociere electrolitică în sensul ideilor lui S. Arrhenius care împărţită cu concentraţia dizolvantului dă pe cea de echilibru protolitic.

Constanta de aciditate a apei :

$$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+ \tag{100}$$

se scrie ţinînd seama de procesul protolitic :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \tag{101}$$

a cărui constantă pentru soluţii ideale se poate scrie :

$$K_r = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-}}{c^2_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{c_{H_2O}} \tag{102}$$

În această expresie K_r este constanta relativă de aciditate (sau constantă protolitică). Se foloseşte însă drept constantă relativă de aciditate produsul $K_r\ c_{(H_2O)} = K_{r,a}$ care coincide cu cea a lui S. Arrhenius. Deci constanta relativă de aciditate sau constanta de disociere a apei la 18° C se scrie :

$$K_d = K_{r,a} = c_{H_2O} \cdot K_r = \frac{0{,}58 \cdot 10^{-14}}{55{,}5} = 1{,}03 \cdot 10^{-16}$$

La fel se pot defini constantele relative de bazicitate. Pentru procesul protolitic :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \tag{103}$$

se scrie constanta relativă de bazicitate în soluţia diluată :

$$K_r = \frac{c_{NH_3} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{NH_4^+} \cdot c_{H_2O}} = \frac{c_{NH_3} \cdot P_{H_2O}}{c_{MH_4^+} \cdot c_{HO^-}} \tag{104}$$

şi constanta relativă de bazicitate egală cu constanta de disociere a bazei devine :

$$K_d = K_{r,b} = K_r \cdot c_{H_2O} = \frac{c_{NH_4^+} \cdot c_{HO^-}}{c_{NH_3}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{r,a}} \tag{105}$$

Deci constanta de disociere a bazei sau constanta relativă de bazicitate se obţine împărţind produsul ionic al apei la constanta relativă de aciditate a acidului conjugat. Se poate trage concluzia că produsul dintre constanta de disociere a unui acid şi cea a bazei conjugate este egală cu produsul ionic al dizolvantului respectiv.

Relaţia (105) permite să se definească tăria unei baze prin constanta de aciditate a acidului conjugat şi invers. În cazul de mai sus acidul este ionul NH_4^+ şi baza conjugată NH_3. Baza conjugată a unui acid tare este o bază slabă, acidul conjugat unei baze tari este un acid slab.

Cu cît un acid este mai tare cu atît echilibrul protolitic este deplasat spre cedarea protonului şi cu cît o bază este mai tare cu atît echilibrul protolitic este deplasat în sensul acceptării protonului.

Determinarea constantei de disociere. Constanta pe disociere se poate determina măsurînd concentraţia ionilor de hidrogen, măsurînd forţa electromotoare a unor pile sau din conductibilităţi.

Măsurarea constantei de disociere din concentraţia ionilor de hidrogen. Pentru un acid HA constanta de disociere se scrie :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_c \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} \tag{106}$$

unde s-au notat cu *a* activităţi, cu *c* concentraţii, şi cu *f* coeficienţi de activitate. Într-un amestec de *a* mol de acid slab şi *b* mol de sare a sa, sarea se poate considera total disociată în ionii A^-, astfel încît $c_{A^-} = b$. Excesul de anion se consideră ca reprezentînd ionizarea lui HA pe care presupunîndu-l complet neionizat, se poate scrie : $c_{HA} = a$. Cu un electrod adecvat se poate măsura a_{H^+}. Considerînd f_{HA} egal cu unitatea şi calculînd pe f_{A^-} cu formula Debye-Hückel se poate calcula constanta de disociere. Un procedeu analog se utilizează în cazul unui amestec de bază slabă şi sare a sa cu un acid puternic pentru determinarea constantei de disociere a bazei slabe.

Determinarea constantei de disociere din forţa electromotoare (H. S. Harned—1930). Pentru un acid slab HA se construieşte o pilă de tipul :

$$(-)\text{Pt } H_2 \text{ (1 atm)} | \text{HA } (c_1) \text{ NaA } (c_2) \text{ NaCl } (c_3) \text{ AgCl}_{(s)} | \text{Ag } (+) \tag{107}$$

Procesul electrochimic din sistem este :

$$AgCl + 1/2\ H_2 + H_2O \rightleftarrows Ag + H_3O^+ + Cl^-$$

Acesta determină forţa electromotoare :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\ a_{H^+}\, a_{Cl^-} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\,(c_{H^+}\, c_{Cl^-})\,(f_{H^+}\, f_{Cl^-}) \qquad (108)$$

Activitatea ionilor de hidrogen depinde de constanta de disociere a acidului :

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_a = K_c \frac{f_{H^+}\, f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Ţinînd seama de relaţia (108) se obţine :

$$E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{HA}\ c_{Cl^-}}{c_{A^-}} \right) = - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Cl^-}\, f_{HA}}{f_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_a \qquad (109)$$

Dacă se măsoară E şi cu $E^\circ = 0{,}2224$ V pentru electrodul de argint la 25°C, atunci membrul stîng al ecuaţiei se poate evalua pentru diferite concentraţii ale acidului c_1, sării c_2 şi clorurii de sodiu c_3. Se poate lua : $c_{Cl^-} = c_3$; $c_{HA} = c_1 - c_{H^+}$ şi $c_{A^-} = c_2 + c_{H^+}$. O valoare suficientă a lui H^+ se poate obţine dintr-o valoare aproximativă a constantei de disociere. Dacă se reprezintă grafic membrul stîng al relaţiei (109) în funcţie de tăria ionică se extrapolează la tărie ionică zero, coeficienţii de activitate devin egali cu unitatea şi logaritmul zero, astfel încît ordonata la origine permite calculul expresiei : $-\dfrac{RT}{F} \ln K_a$. Metoda este indicată pentru baze slabe.

Determinarea constantei de disociere din conductibilităţi. Metoda aceasta este indicată pentru acizii slabi şi bazele slabe şi se bazează pe legea diluţiei a lui W. Ostwald. Pentru acidul acetic, de concentraţie iniţială c mol/l se scrie echilibrul :

$$\underset{(1-\alpha)c}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{(\alpha c)}{CH_3COO^-} + \underset{(\alpha c)}{H_3O^+} \qquad (110)$$

Se admite că gradul de disociere este α. Înseamnă că la echilibru se obţin αc ion—g/l acetat ($[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$) şi $(1 - \alpha)\ c$ acid acetic nedisociat. Se introduc aceste valori în legea maselor şi se obţine legea diluţiei a lui W. Ostwald (1888) :

$$K_c = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \qquad (111)$$

Gradul de disociere este legat de raportul de conductibilitate prin relaţia $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ Legea lui W. Ostwald devine:

$$K_c = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)} \tag{112}$$

Tabelul 197 conţine constanta de disociere a acidului acetic, la 18°C calculată din conductibilităţi. Se observă că legea maselor şi deci legea diluţiei

Tabelul 197. **Variaţia constantelor de echilibru şi a procentului ionizării cu concentraţia acidului acetic**

c mol/l $\cdot 10^{-3}$	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	$100 \cdot \alpha$	K_a $\cdot 10^{-5}$	$K'_a \cdot 10^{-5}$ cu teoria electroliţilor
0	390,60 (Λ_∞)	—	—	—
0,028	210,30	53,90	1,77	1,75
0,111	127,70	32,80	1,78	1,75
0,218	96,47	24,80	1,78	1,75
1,030	48,13	12,40	1,80	1,75
5,910	20,96	5,40	1,82	1,75
9,840	16,37	4,20	1,82	1,75
50,000	7,36	1,90	1,84	1,72
100,000	5,20	1,35	1,85	1,69

se aplică electroliţilor slabi, ceea ce este evidenţiat de faptul că pe o scară largă de concentraţii, valoarea lui K_c rămîne constantă. Tabelul arată că acidul acetic este un acid slab, foarte puţin disociat. La concentraţii mari, legea este valabilă, luînd în considerare activităţile.

Tabelul 198. **Constanta de disociere şi procentul ionizării amoniacului**

c mol/l	Λ_c Ω^{-1} cm^2	$100 \cdot \alpha$	$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ $\cdot 10^{-5}$
0,0001	66,00	27,70	1,06
0,001	28,00	11,70	1,56
0,01	9,60	4,10	1,68
0,1	3,30	1,40	1,92
1,0	0,89	0,37	1,40
			Media = $1{,}51 \cdot 10^{-5}$

Pentru baze se poate defini o constantă de bazicitate, în mod analog ca şi pentru acizii slabi. Pentru amoniac de exemplu se aplică legea maselor echilibrului:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \tag{113}$$

se obţine:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[HO^-]}{[NH_3]} \tag{114}$$

Se poate determina constanta de disociere a amoniacului la 25°C din conductibilităţi (tabelul 198). Toate constantele de disociere variază cu temperatura.

Efectul nivelator al dizolvanţilor asupra disocierii acizilor şi bazelor. Se dizolvă acidul bromhidric în amoniac lichid :

$$NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br^- \tag{115}$$

Echilibrul (115) este puternic deplasat spre dreapta. Deci acidul bromhidric în amoniac este un acid puternic. Ionizarea acidului bromhidric, un compus covalent, în apă implică acţiunea apei ca o bază acceptoare de protoni. Echilibrul:

$$H_2O + HBr \rightleftharpoons H_3O^+ + Br^- \tag{116}$$

este puţin deplasat spre dreapta. Acidul bromhidric în apă este un acid slab. Din contră, apa formează săruri stabile de hidroniu cu acizii puternici. Hidraţii cristalini de trifluorură de bor şi acid azotic sînt de asemenea săruri de hidroniu.

Acizii puternici sînt aceia pentru care echilibrul:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \tag{117}$$

este atît de deplasat spre dreapta încît concentraţia H_3O^+ diferă de cea a HA mai puţin decît erorile experimentale.

Faptul că doi acizi sînt complet ionizaţi, după metodele actuale de măsurare, nu înseamnă că ei au în mod necesar tărie egală.

Tendinţa dizolvantului de a nivela tăria acizilor se numeşte efect nivelator.

Bazicitatea dimetilaminei în apă se datoreşte echilibrului :

$$(H_3C)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (H_3C)_2NH_2^+ + HO^- \tag{118}$$

Amina se numeşte bază slabă datorită faptului că apa este un slab donor de protoni şi amina un slab acceptor. Anilina care poate fi convertită în ionul anilinium într-o proporţie şi mai mică este şi mai slabă. În acid formic, ambele amine sînt baze puternice şi de tărie indistinctibilă fiindcă sînt total transformate în ionii amonium. Deci efectul nivelator are loc şi asupra bazelor.

Tăria acizilor se măsoară numai la echilibre ce implică cel puţin doi acizi:

$$HA + B \rightleftarrows A + HB \qquad (119)$$

dizolvantul acţionează fie ca acid, fie ca bază. Pentru acizi puternici se obţin cantităţi măsurabile din A cînd baza B este dizolvantul. Pentru acizi mai slabi este necesară o bază conjugată pentru a transforma o cantitate măsurabilă din HA în A. Pentru acizi foarte slabi este necesar ca aciditatea lui HB să fie foarte mică şi bazicitatea lui B foarte mare. De aceea s-a folosit ca dizolvant amoniacul pentru studiul acizilor foarte slabi. Bazele foarte slabe se studiază cu acizi foarte puternici.

Tăria unui acid HA în dizolvantul S se defineşte ca fiind proporţională cu constanta relativă de aciditate, adică constanta de disociere:

$$HA^n + S \rightleftarrows A^{n-1} + SH^+ \qquad (120)$$

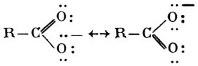
care se scrie:

$$K_d = K_{r,a} = [S]\ K_r = \frac{[A^{n-1}]\ [SH^+]}{[HA^n]} \qquad (121)$$

concentraţia constantă a dizolvantului fiind inclusă în $K_{r,a}$. Pentru un acid neutru din punct de vedere electric ($n = 0$) constanta de aciditate este aceeaşi ca şi cea de ionizare, dar cînd $n \neq 0$ constanta de aciditate nu se mai cheamă constantă de ionizare, fiindcă este măsură a unui echilibru în care există mai mulţi ioni în reactanţi decît în produşi. Constanta de aciditate este proporţională cu bazicitatea dizolvantului adică cu tendinţa lui de a accepta protoni. Astfel, constantele de ionizare ale acizilor carboxilici sînt de 10^5—10^6 ori mai mari în apă decît în etanol absolut.

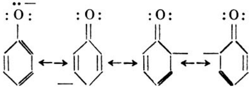
Efectul structurii asupra tăriei acizilor şi bazelor. Tăria acizilor halogenaţi creşte pe măsură ce creşte masa atomică. Într-o perioadă a sistemului periodic tăria creşte pe măsura creşterii electronegativităţii.

Aciditatea mare a acizilor carboxilici în comparaţie cu a alcoolilor se datoreşte stabilizării prin rezonanţă a ac'zilor şi a bazelor conjugate:



(122)

Fenolul este mai acid decît alcoolul din cauza stabilizării anionului respectiv prin rezonanţă:



(123)

Efectele de împiedicare sterică afectează apariţia rezonanţei şi constantele de disociere (G.W. Wheland — 1948). Efectele inductive influenţează aciditatea şi bazicitatea. Introducerea în moleculă a unor grupe electronegative (halogeni, OH, NO_2 etc.) măreşte tăria acidului deoarece deplasează electronii înspre ele şi protonul se poate ceda mai uşor. Introducerea unor grupe electropozitive (CH_3, NH_2 etc.) micşorează tăria acizilor deoarece acestea resping electronii şi împiedică disocierea protonului.

Cînd punctele din molecula în care se elimină protonul sînt depărtate, constantele acizilor polibazici nu diferă mult, cînd sînt apropiate, din cauza sarcinii negative care apare în prima treaptă, are loc o atracţie a protonului şi scindarea celui de al doilea sau al treilea proton se face greu, constantele de disociere diferă mult. Prima constantă de disociere este mai mare decît a doua şi aceasta mai mare decît a treia etc. Ultimele trepte apar în soluţii diluate şi primele în soluţii concentrate. Un acid organic nesaturat bibazic *cis* are o constantă de disociere în treapta a doua mult mai mică decît acelaşi acid *trans*.

La acizii polibazici după disocierea primei trepte, sarcina negativă atrage protonii rămaşi cu atît mai puternic cu cît ei sînt mai apropiaţi de acest centru. Din raportul constantelor se trag concluzii asupra structurii moleculei.

Disocierea apei. Pentru un compus AB, starea echilibrului de disociere electrolitică poate fi definită cu ajutorul gradului de disociere α prin relaţia:

$$K_c = \frac{[A^-]\ [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{124}$$

unde c este concentraţia molară a compusului AB. Se ţine seama de faptul că $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ unde Λ_v este conductibilitatea echivalentă la volumul v de lucru şi Λ_∞ este conductibilitatea la diluţie infinită. Ultima se calculează pe baza legii lui F.W. Kohlrausch : $\Lambda_\infty = \Lambda_{c,\infty} + \Lambda_{a,\infty}$ unde $\Lambda_{c,\infty}$ este conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a cationului şi $\Lambda_{a,\infty}$ este conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a anionului. Pentru apă la 15°C, $\Lambda_{H^+} = 314,5\ \Omega^{-1}\,cm^2$ şi $\Lambda_{OH^-} = 174,0\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$, deci $\Lambda_\infty = \Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-} = 314,5 + 174,0 = 488,5\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$.

Conductibilitatea electrică echivalentă a apei la 15°C este $\Lambda = 6,28 \cdot 10^{-7}$ mho $\cdot$ cm² (1 mho = 1 ohm^{-1}) şi deci gradul de disociere α este : $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{6,84 \cdot 10^{-7}}{488,5} = 1,4 \cdot 10^{-9}$. Concentraţia molară a apei la 15°C este :

$c = \frac{1000 . d}{18,016} = \frac{998,595}{18,016} = 55,43$ unde d este densitatea. Constanta de disociere a apei la 15°C, cu aceste date se poate calcula astfel :

$$K_{H_2O} = \frac{(1,4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,43}{(1 - 1,4 \cdot 10^{-9})} = 1,09 \cdot 10^{-16}.$$

Produsul ionic. Produsul concentrațiilor ionice, care rezultă la echilibru din disocierea unei substanțe se numește produsul ionic al substanței respective.

Produsul ionic al apei de exemplu este definit ca produsul dintre concentrațiile la echilibru ale ionilor rezultați din disocierea apei :

$$P_{H_2O} = [H^+][OH^-] \tag{125}$$

Produsul ionic al apei se calculează admițînd că, practic concentrația moleculelor de apă nu se modifică prin disociere. La temperatura de 15°C se obține :

$$P_{H_2O} = [H^+][OH^-] = K_{H_2O}[H_2O] = 1,09 \cdot 10^{-16} \cdot 55,43 = 0,6 \cdot 10^{-14}.$$

Produsul ionic al apei variază cu temperatura (tabelul 199).

Tabelul 199. **Variația produsului ionic al apei cu temperatura**

$t°$,C	$P_{H_2O} \cdot 10^{-14}$
0	0,13
15	0,58
25	1,27
35	2,71
50	6,30
70	21,00
100	74,00
120	125,00

Pentru apa pură, din condiția de neutralitate electrică a soluției, decurge că cele două concentrații trebuie să fie egale deci :

$$[H^+] = [OH^-]$$

și $$[H^+]^2 = [OH^-]^2 P_{H_2O},$$

iar $$[H^+] = [OH^-] = P_{H_2O} = 10^{-7} \text{ ion-g/l } 22°C.$$

Apa este un dizolvant amfiprotic. O moleculă de apă acceptă protoni și o alta cedează protoni. Se admite un transfer de protoni de la o moleculă la alta, un echilibru protolitic :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \tag{126}$$

Constanta de ionizare va fi dată de expresia :

$$K'_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}}{a^2_{H_2O}} = \left(\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-}}{c^2_{H_2O}}\right)\left(\frac{f_{H_3O^+} f_{HO^-}}{f^2_{H_2O}}\right) \tag{127}$$

Deoarece gradul de disociere al apei este foarte mic, c_{H_2O} poate fi considerată constantă și inclusă în constanta de echilibru :

$$K_a = c_{H_3O^+} \, c_{HO^-} \, f_{H_3O^+} \, f_{HO^-} \tag{128}$$

K_a se numeşte produsul ionic al apei. În soluţii foarte diluate, în apă pură, $_{H_3O^+} = f_{HO^-} = 1$, iar $c_{H^+} \cdot c_{HO^-} = K_{H_2O} = P_{H_2O}$.

Determinarea produsului ionic. Produsul ionic se poate determina prin metoda hidrolizei sărurilor, prin metoda conductibilităţii, prin măsurarea forţei electromotoare a unor pile, din acţiunea catalitică pe care o exercită ionii de hidrogen şi hidroxid în anumite procese (J.J.A. W i j s) sau poate fi calculat din relaţia:

$$\Delta G^\circ = -RT \lg P_{H_2O} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{129}$$

Pentru temperatura de 28°C se cunosc următoarele date: $\Delta H^\circ =$ $= 13{,}4$ kcal/mol, $\Delta S^\circ = -19{,}24$ cal/grd. mol. Prin urmare se poate scrie:

$$-RT \lg (a_{H_3O^+} + a_{HO^-}) = 13400 + 298{,}1 \cdot 19{,}24 = 19135 \text{ cal}$$

$$\lg (a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}) = -\frac{19135}{4{,}574 \cdot 298{,}1} = -14{,}00 = \lg P_{H_2O}$$

Metoda hidrolizei sărurilor. Cunoscînd constanta de disociere şi constanta de hidroliză (v.p. 860) se poate calcula produsul ionic al apei.

Metoda conductibilităţii. Conductibilitatea apei perfect pure a fost măsurată de F. W. K o h l r a u s c h şi A. H e y d w e i l l e r (1894). Apa perfect pură are conductibilitatea specifică $0{,}03484 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Conductibilităţile ionice echivalente ale H^+ şi OH^-, la diluţie mare sînt 315,2 şi 173,8 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ la 18°C. Conductibilitatea unui echivalent gram este 489 Ω^{-1}. cm² adică suma valorilor de mai sus. Un centimetru cub de apă conţine $\frac{0{,}0384 \cdot 10^{-6}}{489} = 0{,}78 \cdot 10^{-10}$ val de ioni de hidrogen şi de hidroxid pe centimetru cub. Concentraţia în ioni-g/l este $0{,}78 \cdot 10^{-7}$ la 18°C şi deci:

$$P_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] = (0{,}78 \cdot 10^{-7})^2 = 0{,}61 \cdot 10^{-14}.$$

Metoda vitezelor de reacţie. Se determină concentraţia ionilor de hidrogen sau hidroxid din apa pură pe baza proprietăţilor lor catalitice. Cu acestea se poate calcula produsul ionic al apei. Metoda a fost folosită de H. M. D a w s o n (1927).

Determinarea produsului ionic al apei din forţa electromotoare a pilelor de concentraţie cu ioni de hidrogen. Pentru o pilă formată din doi electrozi de hidrogen în soluţii de acid şi bază:

$$(-)\ \text{PtH}_2\,(1\ \text{atm})\ |\ 0{,}01\text{M KOH}\ \|\ 0{,}01\text{M HCl}\ |\ \text{H}_2\,(1\ \text{atm})\ \text{Pt}\ (+) \tag{130}$$

se poate scrie:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+} \cdot a''_{HO^-}}{P_{H_2O}} \tag{131}$$

Se măsoară potenţialul unui electrod combinat cu un electrod de calomel şi apoi al celuilalt şi se calculează forţa electromotoare a pilei

$E = 0{,}5874$ V la 25°C. Dacă coeficienţii de activitate sînt 0,930 în soluţii 0,01 M se poate scrie :

$$0{,}5874 = 0{,}05915 \ \lg \left(\frac{0{,}0093 \cdot 0{,}0093}{P_{H_2O}} \right) \text{ de unde : } P_{H_2O} = 1{,}01 \cdot 10^{-14}$$

la 25°C. Imprecizia datorită potenţialelor de difuziune poate fi eliminată construind pile de alt tip (E. J. R o b e r t s — 1930).

Din variaţia produsului ionic al apei cu temperatura se poate calcula căldura de disociere a apei în ioni, cu relaţia :

$$\frac{d \ln P_{H_2O}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{132}$$

Integrînd această ecuaţie între 20 şi 30°C, interval în care ΔH poate fi considerat constant se obţine $\Delta H = 13{,}65$ kcal/mol. Valoarea măsurată calorimetric din căldura de neutralizare este 13,60 kcal/mol.

PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Cînd se dizolvă un electrolit solid MX în apă, ionii de pe suprafaţa cristalului trec în apă şi se hidratează. În acelaşi timp, se petrece şi procesul invers — cristalizarea — cînd ionii din soluţie se depun pe suprafaţa cristalului. Viteza de dizolvare şi cea de cristalizare sînt egale, cînd soluţia devine saturată şi se stabileşte un echilibru :

$$MX_{(s)} \rightleftharpoons M^+_{(l)} + X^-_{(l)} \tag{133}$$

Constanta de echilibru se poate scrie în felul următor :

$$K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} \tag{134}$$

Deşi cantitatea fazei solide variază, activitatea MX implicată în echilibrul de mai sus este constantă, astfel că se poate scrie :

$$K[MX] = [M^+][X^-] = P_{MX} \tag{135}$$

Într-o soluţie saturată de electrolit în contact cu faza solidă, produsul concentraţiei ionilor lui este o constantă care se numeşte produs de solubilitate (W. N e r n s t). Aceleaşi rezultate se obţin şi pe altă cale. Într-o soluţie saturată în care există un echilibru între substanţa solidă şi cea din soluţie, deoarece potenţialul chimic al celei solide este constant, este necesar ca şi potenţialul celei dizolvate să fie constant la o anumită temperatură. Molecula se disociază astfel :

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^+ + \nu_- A^- \tag{136}$$

Potenţialul chimic al moleculelor nedisociate trebuie să fie egal cu suma potenţialelor ionilor:

$$\mu = \nu_+ \mu_{M^+} + \nu_- \mu_{A^-} = \nu_+ (\mu^0{}_{M^+} + RT \ln a_{M^+}) + \nu_- (\mu^0_{A^-} + RT \ln a_{A^-}) \tag{137}$$

fiindcă $\mu^0_{M^+}$ şi $\mu^0_{A^-}$ sînt constante şi μ este constant se obţine:

$$\nu_+ \ln a_{M^+} + \nu_- \ln a_{A^-} = \text{const}$$

sau

$$(a_M{}^+)\ (a_A{}^-) = \text{const}\ \ (P_S) \tag{138}$$

Constanta P_S se numeşte produsul de solubilitate al activităţilor (W. N e r n s t—1889). Trecînd la concentraţii:

$$(c_+\ f_+)^{\nu_+}\ (c_-\ f_-)^{\nu_-} = K_a \tag{139}$$

Dacă S este solubilitatea în mol/l atunci $c_+ = a_+ S$ şi $c_- = a_-\ S$ şi deci:

$$K_a = (a_+^{\nu_+}\ a_-^{\nu_-})\ S^\nu f_\pm^\nu \tag{140}$$

unde $\nu\ \ \ \nu_+ + \nu_-$ şi $f_\pm$ este coeficientul mediu de activitate ($f_\pm = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}}$), urmează, fiindcă ν_+ şi ν_- sînt constante că:

$$Sf_\pm = \text{const} \tag{141}$$

Solubilitatea unei substanţe depinde de tăria ionică a soluţiei.

Variaţia solubilităţii sub acţiunea ionilor străini. Relaţia (139) se poate scrie sub forma:

$$c^{\nu_+} \cdot c^{\nu_-} = \frac{K_a}{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} = P_s \tag{142}$$

Dacă soluţia este atît de diluată încît valoarea coeficienţilor de activitate să nu difere practic de unitate, produsul de solubilitate este constant. Dacă se adaugă în soluţia unui electrolit greu solubil un ion comun (de exemplu KCl sau $AgNO_3$ la o soluţie de AgCl), o parte din clorura de argint care se găseşte în soluţie, precipită astfel ca relaţia (142) să rămînă constantă. Deci solubilitatea unui electrolit scade dacă soluţiei respective i se adaugă un ion comun.

Pentru clorură de argint, fie S_0 solubilitatea sa. În soluţie saturată şi foarte diluată clorura de argint poate fi considerată complet disociată (partea dizolvată) şi se pot considera concentraţii în locul activităţilor deci $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = S_0$ şi produsul de solubilitate este:

$$P_S = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = S_0^2 \tag{143}$$

Admiţînd că se adaugă x val/l dintr-o sare solubilă cu ion comun, de exemplu clorură de potasiu, presupusă complet disociată, solubilitatea clorurii

de argint scade la S. Valoarea concentrației c_{Ag}^{+} este acum S și a concentrației c_{Cl^-} este $S + x$, deci:

$$P_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = S(S + x) = S_0^2 \quad (144)$$

Rezolvînd în raport cu S se obține:

$$S = \frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2} \quad (145)$$

Cunoscînd deci solubilitatea clorurii de argint în apă pură, ea poate fi calculată și după adaosul unei cantități cunoscute dintr-o sare solubilă cu ion comun. Cînd tăria ionică crește, coeficienții de activitate scad, solubilitatea crește pentru ca produsul activităților să fie constant conform relației (138).

Sărurile se împart în: greu solubile ($S \leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ mol/1), de solubilitate medie ($S \geqslant 1 \cdot 10^{-2}$ mol/1) și ușor solubile. Produsul de solubilitate arată concentrația minimă care trebuie să existe într-o soluție pentru ca electrolitul respectiv să precipite. Cînd produsul concentrațiilor în ioni-gram depășește produsul de solubilitate, substanța precipită, dacă produsul concentrațiilor nu atinge produsul de solubilitate, substanța nu precipită sau dacă există precipitat acesta se dizolvă (tabelul 200).

Tabelul 200. **Produse de solubilitate**

Substanța	Produsul de solubilitate
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	$9,0 \cdot 10^{-17}$
FeS	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$Cr(OH)_3$	$7,0 \cdot 10^{-31}$
$Al(OH)_3$	$2,0 \cdot 10^{-33}$
$CaSO_4$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
$BaCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$
Hg_2S	$1,0 \cdot 10^{-45}$

Se precipită clorura de argint dintr-o soluție de azotat de argint adăugînd treptat clorură de sodiu. Cînd produsul $[Ag^+][Cl^-]$ atinge produsul de solubilitate, precipită clorura de argint. Pentru a precipita iodura de argint din soluția de azotat de argint, se adaugă o cantitate mult mai mică de iodură de sodiu pînă cînd începe precipitarea, fiindcă produsul de solubilitate al acesteia este mult mai mic. Dacă peste clorura de argint precipitată, se adaugă iodură de sodiu atunci clorura de argint trece practic în întregime în iodură de argint. Raportul ionilor de clor și iod din soluție se află împărțind produsele de solubilitate:

$$[Ag^+][Cl^-] = P_{AgCl}, \; [Ag^+][I^-] = P_{AgI} \text{ și } \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} = \text{const}$$

Produsul de solubilitate stă la baza sistematicii analizei calitative. Cationii grupei a IV-a analitice precipită cu hidrogen sulfurat sub formă de sulfuri în soluție acidă în care concentrația ionilor S^{2-} este sensibil micșorată, din cauza produsului lor de solubilitate foarte mic. Sulfurile grupei a III-a analitice cu produs de solubilitate mai mare precipită abia în mediul alcalin, în care se formează $(NH_4)_2S$ care este o sare practic total disociată și care pune în libertate o mare concentrație de ioni S^{2-}.

Solubilitatea unei săruri se poate calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

Pentru un electrolit binar AB care se disociază după schema:

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+ \tag{146}$$

produsul de solubilitate este $P_{AB} = [A^-]\,[B^+]$ de unde $[B^+] = \frac{P_{AB}}{[A^-]}$ şi $[A^-] = \frac{P_{AB}}{[B^+]}$. Datorită faptului că soluţia este electric neutră, este necesar ca cele două concentraţii să fie egale $[A^-] = [B^+]$ şi deci:

$$P_{AB} = [B^+]^2 = [A^-]^2 \text{ şi } [A^-] = [B^+] = \sqrt{P_{AB}} \tag{147}$$

Solubilitatea molară este:

$$S = [A^-] = [B^+] = \sqrt{P_{AB}} \tag{148}$$

Înmulţind cu masa moleculară a electrolitului se obţine solubilitatea în grame la litru.

Pentru un electrolit ternar B_2A, se poate scrie echilibrul:

$$B_2A \rightleftarrows 2B^+ + A^{2-} \tag{149}$$

de unde $[B^+] = 2\,[A^{2-}]$ şi $[A^{2-}] = \frac{1}{2}\,[B^+]$. Produsul de solubilitate se poate scrie: $P_{B_2A} = [B^+]^2\,[A^{2-}]$ şi deci: $[B^+] = \sqrt{\frac{P_{B_2A}}{[A^{2-}]}}$ şi $[A^{2-}] = \frac{P_{B_2A}}{[B^+]^2}$.

Deoarece: $P_{B_2A} = \frac{1}{2}\,[B^+]^3 = 4\,[A^{2-}]^3$ se obţine $[B^+] = \sqrt[3]{2P_{AB_2}}$ şi $[A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{B_2A}}{4}}$. Solubilitatea molară se poate scrie:

$$S = [A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{B_2A}}{4}} \tag{150}$$

Pentru un electrolit de tip BA_3, solubilitatea molară este dată de relaţia:

$$S = [B^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{P_{BA_3}}{27}} \tag{151}$$

iar pentru un electrolit de tipul B_2A_3, solubilitatea molară este dată de relaţia:

$$S = \frac{1}{2}\,[B^{3+}] = \sqrt[5]{\frac{P_{B_2A_3}}{4.27}} \tag{152}$$

Cunoscînd solubilitatea electrolitului se poate calcula produsul de solubilitate. Astfel pentru un compus binar AB, solubilitatea sa este: $S = [AB] = [A^-] = [B^+]$ şi produsul de solubilitate este dat de relaţia: $P_{AB} = [A^-]\,[B^+] = S^2$ etc.

Ionii străini măresc totdeauna solubilitatea electroliţilor greu solubili. Ionii străini au o influenţă cu atît mai mare cu cît sarcina şi concentraţia acestora cresc. Fenomenul nu se poate explica pe baza teoriei disociaţiei a lui S. Arrhenius. În lumina teoriei electroliţilor tari, se introduce noţiunea de tărie ionică, pe baza căreia fenomenele devin explicabile. De asemenea, teoria modernă a electroliţilor cere, ca în relaţiile de mai sus, să se lucreze cu activitatea ionilor în locul concentraţiei. Dacă pentru unii electroliţi (greu solubili) corecţia nu este strict necesară, pentru electroliţii de solubilitate medie, ea trebuie neapărat introdusă.

Produsul de solubilitate se poate determina prin determinarea solubilităţii unei sări folosind metode de conductibilitate sau prin măsurarea concentraţiei unui ion cu un electrod reversibil combinat cu un electrod standard care formează o pilă căreia i se măsoară forţa electromotoare.

Determinarea produsului de solubilitate. În soluţii apoase foarte diluate, saturate, complet ionizate cu coeficienţi de activitate egali cu unitatea se poate scrie:

$$P_S = (c_{M^+})^{\nu_+} \cdot (c_{A^-})^{\nu_-} = (\nu_+ S)^{\nu_+} \; (\nu_- S)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+} \; (\nu_-)^{\nu_-} \; S^{\nu} \quad (153)$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Se măsoară concentraţia unuia dintre ioni cu un electrod reversibil: M|MA (solid) NaA soluţie, combinat cu un electrod de referinţă. Între forţa electromotoare a acestei pile şi concentraţie există o relaţie. Dacă potenţialul standard al electrodului este cunoscut, activitatea aparentă (cea reală numai dacă se elimină complet potenţialele de joncţiune) a ionului M^+ este dată de relaţia:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \, a_{M^+} \quad (154)$$

Din concentraţia soluţiei NaA se aproximează activitatea medie a ionilor A^- presupunînd că este egală cu activitatea medie a electrolitului. Produsul activităţilor aparente este egal cu produsul de solubilitate.

EXPONENT DE HIDROGEN

Scara *p*H-ului. Concentraţia ionilor de hidrogen, de interes practic, are valori mici şi este incomod de întrebuinţat. S. Sörensen (1909) a propus să se folosească în locul acesteia logaritmul zecimal cu semn schimbat pentru concentraţia ionilor de hidrogen numit exponent de hidrogen sau *p*H. Deci prin definiţie:

$$pH = -\lg c_{H_3O^+} = \lg\left(\frac{1}{c_{H_3O^+}}\right) \quad (155)$$

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} = \lg\left(\frac{1}{a_{H_3O^+}}\right) \quad (156)$$

În mod analog se defineşte exponentul ionilor de hidroxid şi exponentul constantei de disociere:

$$pOH = -\lg c_{HO^-} = \lg\left(\frac{1}{c_{HO^-}}\right) \quad (157)$$

$$pK_a = -\lg K_a = \lg\left(\frac{1}{K_a}\right) \quad (158)$$

O soluţie 1N de HCl are o concentraţie a ionilor de hidrogen de 1 ion-g/l. Cînd $H_3O^+ = 1$, pH-ul este zero. Produsul ionic al apei fiind totdeauna satisfăcut în soluţii apoase şi produsul $[H_3O^+]$ $[HO^-]$ fiind 10^{-14} înseamnă că pentru concentraţia ionilor HO^- se obţine valoarea aproximativă 10^{-14} ion-g/l, dacă concentraţia ionilor de hidrogen are valoarea de mai sus. Se poate raţiona analog pentru concentraţia unei baze. Deci, în soluţii apoase, concentraţia ionilor de hidrogen poate varia între 1 şi 10^{-14} ion-g/l.

Dacă se aplică logaritmii expresiei produsului ionic al apei se obţine:

$$-\lg H_3O^+ - \lg HO^- = -\lg P_{H_2O} \quad (159)$$

sau

$$pH + pOH = 14 \quad (160)$$

sau

$$pH = 14 - pOH \quad (161)$$

$$pOH = 14 - pH \quad (162)$$

Cu această relaţie se exprimă acidităţile şi bazicităţile în aceeaşi scară. Astfel se poate spune că o soluţie cu concentraţia $p\text{OH} = 0{,}14$ are valoarea pH-ului dată de expresia:

$p\text{H} = 14 - 0{,}14$ sau fiindcă $0{,}14 = \lg 1{,}38$ se obţine $[H^+] = 1{,}38 \cdot 10^{-14}$.

Se trage concluzia că în soluţii apoase pH-ul poate varia numai între valorile 0 şi 14. O soluţie al cărei pH este zero are o concentraţie a ionilor de hidrogen egală cu unitatea şi un $p\text{OH} = 14$ adică concentraţia ionilor HO^- este 10^{-14}. Soluţia este acidă. Cînd $[H^+] = 10^{-7}$ şi $p\text{H} = 7$, $[OH^-] = 10^{-7}$ şi $p\text{OH} = 7$, soluţia se numeşte *neutră*. Cînd concentraţia ionilor de hidrogen este 10^{-14} şi a ionilor de hidroxid este 1, atunci $p\text{H} = 14$ şi $p\text{OH} = 0$. În acest caz soluţia se numeşte *bazică*.

În general, pentru $p\text{H} < 7$ soluţia este acidă şi pentru $p\text{OH} > 7$ soluţia este bazică. Scara din fig. 338 este logaritmică adică dacă pH-ul creşte cu o unitate, activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen descreşte de 10 ori.

La măsurarea pH-ului trebuie să se ţină seama de intervenţia temperaturii. De pildă, punctul neutru scade cu creşterea temperaturii. Pentru a evita aşa numita „concentraţie" a scalei ne referim totdeauna la valorile obţinute la 25°C.

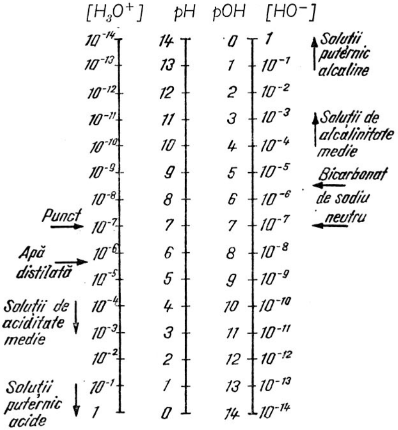


Fig. 338

Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen. Calculul pH-ului reprezintă o aplicaţie a legii acţiunii maselor.

În soluţii ale acizilor tari şi ale bazelor tari, concentraţia ionilor de hidrogen este egală cu concentraţia echivalentă a acidului sau a bazei. În acest caz:

$$[H^+] = [HX] \text{ şi } [OH^-] = [BOH]$$

Înseamnă că pentru o soluţie de HCl cu $[HCl] = 10^{-2}$ se obţine:

$$[H^+] = 10^{-2} \text{ şi } pH = 2{,}00.$$

În soluţiile acizilor slabi, concentraţia ionilor de hidrogen se calculează plecînd de la constanta de disociere K_a.

Pentru o reacţie generală:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+ \qquad (163)$$

se scrie :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \tag{164}$$

unde K_a înseamnă constanta de disociere a acidului AH. Dacă se notează cu c concentraţia molară iniţială a acidului rezultă : $[AH] = c - [H^+]$ şi fiindcă $[A^-] = [H^+]$ se poate scrie relaţia de mai sus sub forma :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{(c - [H^+])} \tag{165}$$

sau

$$[H^+]^2 + K_a\,[H^+] - K_a c = 0 \tag{166}$$

sau

$$[H^+] = -\left(\frac{K_a}{2}\right) \pm \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a\, c} \tag{167}$$

Semnificaţie reală are numai soluţia cu semnul pozitiv. Pentru acizi mai puţin disociaţi se neglijează termenul $\frac{K_a^2}{4}$ şi pentru cei foarte slabi ($K_a < 10^{-5}$) se neglijează şi termenul $-\frac{K_a}{2}$. În acest caz concentraţia ionilor de hidrogen se scrie :

$$[H^+] = \sqrt{K_a\, c} \text{ sau } pH = -\frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg c \tag{168}$$

O relaţie asemănătoare este valabilă pentru concentraţia ionilor hidroxid $[OH^-]$ a unei baze slabe. Se observă (tabelul 201) că pH-ul creşte cînd

Tabelul 201. **Variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen cu concentraţia**

Concentraţia mol/l	Acid acetic		Amoniac	
	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
1	$4{,}30 \cdot 10^{-3}$	2,37	$2{,}39 \cdot 10^{-12}$	11,62
0,1	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	2,87	$7{,}45 \cdot 10^{-12}$	11,13
0,01	$4{,}30 \cdot 10^{-4}$	3,37	$2{,}39 \cdot 10^{-11}$	10,62
0,001	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$	3,87	$7{,}45 \cdot 10^{-11}$	10,13

scade concentraţia pentru acidul acetic şi scade cînd scade concentraţia, pentru amoniac.

Acizii şi bazele polivalente, în condiţii obişnuite de concentraţii, se disociază practic numai în prima treaptă, astfel încît este valabilă o relaţie de tipul (168). Pentru soluţiile de amfoliţi reacţia globală de disociere este :

$$2HOAH \rightleftarrows HA^+ + OH^- + HOA^- + H^+ \tag{169}$$

Constantele de disociere ca acid şi ca bază care corespund reacţiilor parţiale se scriu :

$$K_a = \frac{[H^+][HOA^-]}{[HOAH]} \tag{170}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HA^+]}{[HOAH]} \tag{171}$$

Între concentraţiile respective se pot scrie relaţiile :

$$[H^+] + [HA^+] = [OH^-] + [HOA^-] \text{ şi } [HOAH] + [HOA^-] + [HA^+] = c$$

Din relaţiile (170) şi (171) rezultă :

$$[HOA^-] = \frac{K_a [HOAH]}{[H^+]} \text{ şi } [HA^+] = \frac{K_b [HOAH]}{[OH^-]} = \frac{K_b [H^+][HOAH]}{P_{H_2O}}$$

Folosind aceste expresii se obţine :

$$[H^+] + \frac{K_b [H^+][HOAH]}{P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} + \frac{K_a [HOAH]}{[H^+]} \tag{172}$$

care se mai poate scrie :

$$[H^+]^2 \left(1 + \frac{K_b [HOAH]}{P_{H_2O}}\right) = P_{H_2O} + K_a [HOAH] \text{ sau :}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(P_{H_2O} + K_a [HOAH])}{\left(1 + \dfrac{K_b [HOAH]}{P_{H_2O}}\right)}} \approx \sqrt{\frac{P_{H_2O} + K_a c}{1 + \dfrac{K_b c}{P_{H_2O}}}} \tag{173}$$

În această relaţie se consideră $[HOAH] = c$, iar cu $[H^+]$ se calculează $[HOA^-]$ şi $[HA^+]$ şi apoi din nou $[HOAH]$. Procedeul se repetă pînă cînd valoarea $[H^+]$ nu diferă decît puţin de cea calculată anterior.

Influenţa ionului comun. Conform legii acţiunii maselor, sub acţiunea ionului comun, gradul de disociere al electroliţilor slabi scade. Pentru exemplificare, se scrie reacţia :

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \tag{174}$$

de unde :

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 2 \cdot 10^{-5} \tag{175}$$

Se ține seama de faptul că $[NH_4^+] = [OH^-]$ și se lucrează cu o soluție $NH_4OH = 0,01$ molară. Se înlocuiesc activitățile cu concentrațiile în relația (175) și se obține: $[OH^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,5 \cdot 10^{-4}$. Adăugînd un mol de NH_4Cl, adică $[NH_4^+] = 1$ se obține $[OH^-] = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{1} = 2 \cdot 10^{-7}$. Altfel spus, concentrația ionilor OH^- a scăzut de 2250 ori după adăugarea clorurii de amoniu.

Acizi polibazici. Disocierea protolitică a acizilor polibazici se produce în trepte. Aplicîndu-se legea acțiunii maselor la disocierea acidului oxalic spre exemplu:

$$C_2O_4H_2 + H_2O \rightleftarrows C_2O_4H^- + H_3O^+ \tag{176}$$

$$C_2O_4H^- + H_2O \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \tag{177}$$

se trage concluzia că valoarea constantei de disociere depinde puternic de diluție. În soluții concentrate acidul oxalic se comportă ca un acid monobazic, iar în soluții diluate, ca un acid bibazic (tabelul 202).

Tabelul 202. **Constantele de disociere ale acidului oxalic la 18° C**

c mol/l	Λc $\Omega^{-1}cm^2$	100 α	$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c$	Media
1,0	59,4	15,8	$2,9 \cdot 10^{-2}$	
0,5	75,9	20,2	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
0,1	116,9	31,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
0,05	132,9	35,4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	
0,01	158,2	42,2	$3,1 \cdot 10^{-3}$	
0,006	162,5	43,2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
0,001	180,7	48,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
0,0006	194,5	51,8	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
0,0001	235,2	62,5	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
0	375,9			

La acizii anorganici de formulă $AO_n(OH)_m$ între prima, a doua și a treia constantă de disociere există rapoartele aproximative: (tabelul 203)

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

Echilibre acid-bază în dizovanți neapoși. H. P. Cady (1897), E. C. Franklin și H. Krause (1898) au făcut studii în amoniac lichid. P. Walden, M. Centnerszwer (1899) și apoi G. Jander (1836 — 1937) au folosit ca dizolvant dioxidul de sulf lichid. Mai tîrziu G. Jander (1943) a întrebuințat acidul cianhidric. C. C. Addison și R. Thompson (1949) au efectuat cercetări în dioxidul de azot. J. A. Willkinson și G. Jander au folosit acidul fluorhidric (1929)

şi hidrogenul sulfurat (1943). A. F. O. G e r m a n (1935) a făcut studii în fosgen, iar V. C a g l i o t i (1936) în triclorură şi trifluorură de aluminiu anhidre şi o serie de dizolvanţi organici, ca acid formic, acetic, formamidă, hidrazină etc. Toţi aceşti dizolvanţi posedă o constantă dielectrică ridicată,

Tabelul 203. **Constantele de disociere ale unor acizi polibazici**

Acidul	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
H_2SO_4	$\sim 10^3$	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$		
H_3PO_4	$7{,}11 \cdot 10^{-3}$	$6{,}38 \cdot 10^{-8}$	$4{,}73 \cdot 10^{-13}$	
H_2SO_3	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$		
H_2CO_3	$4{,}45 \cdot 10^{-7}$	$4{,}69 \cdot 10^{-11}$		
$H_4P_2O_7$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 . 10^{-9}$
H_2S	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$1 \quad 10^{-15}$		
H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	
H_3AsO_4	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	
$H_2C_4H_4O_4$ tartric	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	
$H_3C_6H_5O_7$ citric	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$		

conductibilitate slabă dar sigură, constantă ebulioscopică ridicată ca şi apa (tabelul 204). Prin comparaţie cu teoria transferului de protoni, se pot prezenta următoarele echilibre în aceşti dizolvanţi aprotici :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \tag{178}$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \tag{179}$$

$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-} \tag{180}$$

$$2CNH \rightleftarrows H_2CN^+ + CN^- \tag{181}$$

Tabelul 204. **Constante ebulioscopice, crioscopice şi conductibilitatea unor dizolvanţi**

Substanţa	Constanta dielectrică	Constanta ebulioscopică	Conductibilitatea electrică, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$
H_2O	81 (18°C)	0,51	$6 . 10^{-8}$
NH_3	22 (−34°C)	0,34	$5 . 10^{-9}$
SO_2	13,8 (14,5°)	1,45	$1 . 10^{-7}$

În aceşti dizolvanţi proprietăţile acide se datoresc ionilor H_3O^+, NH_4^+, SO^{2+}, H_2CN^+, provenind din lichid sau dintr-un corp disociat şi proprietăţile bazice sînt ataşate ionilor de semn contrar.

În mod obişnuit, baza este apa, adică dizolvantul cu caracter amfiprotic. În apă, acizii mai tari decît H_3O^+ ($pK_a <$ circa 0) sînt practic total ionizaţi şi bazele mai tari decît ionul HO^- ($pK_a \sim 14$) sînt complet hidro-

lizate. Cu cît mai puternică este acţiunea protofilică a dizolvantului, cu atît relaţiile decurg spre ionizarea acidului. În apă, datorită conversiei puternice a acesteia în H_3O^+, acizii tari constau toţi din ioni hidroniu şi nu pot fi distinşi prin tăria lor.

Există dizolvanţi în care proprietăţile acide şi bazice ale acizilor tari şi bazelor tari ies în evidenţă. Aceşti dizolvanţi se numesc diferenţiatori. Aceştia sînt dizolvanţi mai bazici decît apa sau mai acizi decît apa.

Un dizolvant mai acid decît apa este acidul acetic CH_3COOH. Echilibrul autoprotolitic al acestuia se scrie :

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \quad (182)$$

Constanta autoprotolitică este $>10^{-13}$. Bazele slabe (amoniacul) în apă, apar în acid acetic ca baze tari. Acizii care sînt tari în soluţie apoasă, se manifestă în acid acetic cu o tărie diferită. Valorile relative ale acidităţii acizilor tari în acid acetic s-au determinat din măsurători conductometrice. Luînd tăria acidului azotic drept unitate, s-au obţinut valorile HNO_3 : 1 ; HCl : 9, H_2SO_4 : 30, HBr : 160, $HClO_4$: 400. Cu o soluţie de acid percloric în acid acetic se pot titra baze organice foarte slabe cu un indicator adecvat (cristal-violetul).

Acidul sulfuric pur este un dizolvant mult mai acid decît acidul acetic. În acid sulfuric, acidul acetic se comportă ca o bază :

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftarrows CHCOOH_2^+ + HSO_4^- \quad (183)$$

Deplasarea echilibrului spre dreapta depinde de tăria acizilor.

Acidul sulfuric are un factor al lui van't Hoff $i \approx 2$, ceea ce dovedeşte că echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta. În acid sulfuric numai acidul percloric mai este un acid puternic. Acesta este cel mai tare acid. Acidul azotic, acizii organici, eterii, alcoolii sînt baze. Acidul sulfuric este un dizolvant diferenţiator.

Într-un dizolvant protogenic (acid) care nu are proprietăţi bazice, ca acizii fluorhidric şi clorhidric chiar şi cei mai puternici acizi sînt incapabili să manifeste proprietăţi acide fiindcă nu există molecule capabile să accepte protoni. Acidul azotic este o bază în acid fluorhidric :

$$HNO_3(\text{bază}) + HF \text{ (acid dizolvant)} \rightleftarrows {}^+H_2NO_3(\text{acid}) + F^- \text{ (bază)} \quad (184)$$

Cu cît acidul, care ia locul acidului azotic, este acceptor de protoni mai puternic, cu atît proprietăţile sale bazice sînt mai marcate. Acidul acetic este puternic ionizat în acid fluorhidric, ca o bază, pe cînd acidul tricloracetic este numai o bază slabă (K. Fredenhagen — 1930).

Amoniacul lichid este un dizolvant mai bazic decît apa :

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \quad (185)$$

Datorită tendinţei mai puternice de a accepta protoni, acizii care în soluţie apoasă sînt acizi slabi, în amoniac devin acizi tari. În amoniac lichid acidul acetic este puternic ionizat, deci este un acid tare. Dizolvanţii cu caracter

bazic au o acţiune de diferenţiere faţă de bazele dizolvate. Azotaţii se dizolvă în amoniac lichid. Substanţe care în apă sînt solubile, în amoniac pot fi insolubile :

$$2AgBr + Ba(NO_3)_2 = BaBr_2 + 2AgNO_3 \quad (186)$$

Hidroliza în amoniac se numeşte amonoliză :

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl + Cl-Hg-NH_2$$

Amoniacul acţionează asupra metalelor degajînd hidrogen :

$$2NH_3 + M = MNH_2 + NH_3 + 1/2\, H_2 \quad (187)$$

Amoniacul are un caracter amfoter.

În dizolvanţi aprotici (benzen, hexan, cloroform) acizii şi bazele nu sînt ionizate, totuşi se produc fenomene de neutralizare.

Echilibrul protolitic nu depinde numai de mărimea constantei de bazicitate şi aciditate a dizolvantului fiindcă tăria acizilor şi a bazelor nu are aceeaşi ordine în diferiţi dizolvanţi. În procesele protolitice apar şi dispar ioni, apare şi dispare cîmp electric. Un rol în determinarea tăriei cîmpurilor electrostatice îl are constanta dielectrică. Constantele de aciditate cresc cu constanta dielectrică.

HIDROLIZA

Hidroliza (*hidros* = apă şi *lio* = a dezlega, a desface) este o reacţie inversă neutralizării. Această concepţie nu scoate în evidenţă rolul dizolvantului şi nici faptul că sarea este un electrolit puternic. Un proces de neutralizare se scrie :

$$HA(\text{acid}) + B(\text{bază}) \rightleftarrows BH^+(\text{acid}) + A^-(\text{bază}) \quad (188)$$

Starea echilibrului depinde nu numai de tăriile acidului şi bazei, ci şi de dizolvant. Dacă dizolvantul este amfiprotic ca apa, ea poate interacţiona cu produşii de hidroliză :

$$BH^+(\text{acid}) + H_2O(\text{bază}) \rightleftarrows H_3O^+(\text{acid}) + B(\text{bază}) \quad (189)$$

$$A^-(\text{bază}) + H_2O(\text{acid}) \rightleftarrows HO^-(\text{bază}) + HA(\text{acid}) \quad (190)$$

Dacă reacţiile (189) şi (190) au loc, fenomenul se numeşte solvoliză sau lioliză. Cînd dizolvantul este apa, fenomenul se numeşte hidroliză. Dacă dizolvantul este exclusiv protofilic, are loc numai reacţia (189), dacă este protogenic are loc numai reacţia (190).

Hidroliza este funcţie de tăria acizilor şi bazelor. Dacă de exemplu, HA este un acid puternic, de pildă acid clorhidric, baza sa conjugată este foarte slabă, nu acceptă protoni şi procesul (189) are loc într-o măsură redusă. Dacă baza folosită la neutralizare este puternică, de exemplu

hidroxid de sodiu, forma conjugată ei, apa este un acid foarte slab şi hidroliza de tipul (190) este foarte redusă. Această concluzie se modifică dacă acidul este puternic protogenic sau protofilic.

Hidroliza sărurilor acizilor slabi cu baze tari. Hidroliza unei astfel de sări se poate reprezenta astfel:

$$NaA + H_2O \rightleftarrows HA + NaOH \tag{191}$$

Dat fiind faptul că acest tip de săruri dă naştere prin hidroliză unui acid slab puţin disociat şi unei baze puternic disociate, soluţia respectivă prezintă în urma hidrolizei, un caracter alcalin. Aplicînd legea maselor, se poate scrie constanta de hidroliză ($K_h = K_c$ [H_2O]) astfel:

$$K_h = \frac{[HA]\,[NaOH]}{[NaA]} = \frac{[HA]\,[Na^+][OH^-]}{[Na^+]\,[A^-]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \tag{192}$$

În această soluţie s-au considerat baza şi sarea total disociate. Pentru acidul HA parţial disociat se poate scrie echilibrul:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \tag{193}$$

Ţinînd seama de produsul ionic al apei, întrucît echilibrul de disociere al apei trebuie să coexiste cu cel de hidroliză, se poate scrie constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA]\;P_{H_2O}}{[A^-]\;[H^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \tag{194}$$

Admiţînd că în urma hidrolizei [HA] = [NaOH] = [OH^-] şi că concentraţia sării nu este prea mult afectată prin hidroliză, adică [NaA] = c, se poate scrie:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c} \quad \text{sau} \quad \frac{P^2_{H_2O}}{[H^+]^2} = \frac{cP_{H_2O}}{K_a} \;\text{şi}\; [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O}K_a}{c}}$$

deci

$$pH = 7 - \frac{1}{2}\lg pK_a + \frac{1}{2}\lg c \tag{195}$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_a < 10^{-10}$) presupunerea că $[A^-] \sim c$ nu este verosimilă. În acest caz $[A^-] = c - [OH^-]$ şi deci $K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{(c - [OH^-])}$ şi cu produsul ionic al apei se obţine:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} - \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O}\,K_a}{c}} \tag{196}$$

Hidroliza poate fi caracterizată şi prin gradul ei. Pentru un proces chimic de tipul :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \qquad (197)$$

se notează gradul de hidroliză cu α_h. Deoarece $[HA] = [OH^-]$ şi dacă concentraţia iniţială a sării este c, se obţine $c\,\alpha_h = [HA] = [OH^-]$ iar $[A^-] = c - c\,\alpha_h = c(1 - \alpha_h)$. Efectuînd înlocuirile în constanta de hidroliză, se obţine :

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{c^2\alpha_h^2}{c\,(1-\alpha_h)} = \frac{\alpha_h^2\,c}{1-\alpha_h} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \qquad (198)$$

Dacă $1 - \alpha_h \approx 1$ se obţine $\alpha_h = \sqrt{\dfrac{P_{H_2O}}{K_a \cdot c}}$ (199)

Pe baza analogiei dintre formulele (191) şi (197) pe de o parte, şi cea care trebuie să existe între (194) şi cea analogă lui (198) pe de altă parte, se poate scrie relaţia :

$$\alpha_h = -\left(\frac{P_{H_2O}}{2cK_a}\right) + \sqrt{\frac{P_{H_2O}^2}{4c^2 \cdot K_a^2} + \frac{P_{H_2O}}{c\,K_a}} \qquad (200)$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru hidroliza alcalină de mai sus la două temperaturi diferite, se constată că procesul de hidroliză creşte cu temperatura.

Dacă acidul HA este slab şi baza conjugată A^- este tare, are loc o interacţiune cu dizolvantul de tip (190) :

$$A^-(\text{sare}) + H_2O \rightleftarrows HO^-(\text{bază}) + HA(\text{acid}) \qquad (201)$$

Considerînd activitatea apei egală cu unitatea se poate scrie :

$$K_h = \frac{a_{HO^-} \cdot a_{HA}}{a_{A^-}} = \frac{c_{HO^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}}\,\frac{f_{HO^-} \cdot f_{HA}}{f_{A^-}} = \frac{c_{HO^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} = \frac{[HO^-]\,[HA]}{[A^-]}$$

Coeficientul de activitate în soluţii de tărie ionică mică a moleculelor nedisociate f_{HA} poate fi pus egal cu unitatea şi raportul $\dfrac{f_{HO^-}}{f_{A^-}}$ pentru ioni univalenţi este egal cu 1 din relaţia P. Debye - E. Hückel.

Hidroliza sărurilor bazelor slabe cu acizi tari. Sărurile care derivă de la acizi tari şi baze slabe suferă şi ele un proces de hidroliză ce se poate reprezenta prin schema următoare :

$$AB + H_2O = H^+ + A^- + BOH \quad \text{sau} \quad B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad (203)$$

Dat fiind că acest tip de săruri dă naştere prin hidroliză unui acid tare, puternic disociat şi unei baze slabe, puţin disociate, soluţia respectivă prezintă în urma hidrolizei un caracter acid.

Aplicînd legea maselor se obţine :

$$K = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+][H_2O]} \quad \text{şi} \quad K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \tag{204}$$

şi ţinînd seama de produsul ionic al apei, se scrie :

$$K_h = \frac{[BOH]\, P_{H_2O}}{[B^+][OH^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b} \tag{205}$$

K_b fiind constanta de disociere a bazei.
Fiindcă după hidroliză $[H^+] = [HA] = [BOH]$ şi concentraţia sării AB la echilibru nu este sensibil deosebită de concentraţia iniţială a sării, deci $[AB] = c$, se obţine :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c} \quad \text{şi} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \tag{206}$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_b < 10^{-10}$) nu se poate considera $[B^+] \sim c$, ci trebuie să se ia $[B^+] = c - [H^+]$, deci :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} \quad \text{şi deci} \quad [H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_b^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \tag{207}$$

Calculul gradului de hidroliză se face cu ajutorul relaţiilor :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2\, c}{(1 - \alpha_h)} = \frac{P_{H_2O}}{K_b} \tag{208}$$

şi deci cu $1 - \alpha_h \approx 1$ se obţine :

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot c}} \tag{209}$$

iar dacă α_h nu este neglijabil faţă de 1, se obţine din relaţia (208) :

$$\alpha_h = -\frac{P_{H_2O}}{2cK_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2K_b^2} + \frac{P_{H_2O}}{cK_b}} \tag{210}$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru hidroliza acidă de mai sus la două temperaturi diferite, se constată că prin ridicarea temperaturii, gradul de hidroliză creşte.

Cînd baza B este slabă, acidul conjugat HB^+ este puternic, se produce o reacţie de tipul (189) cu dizolvantul care acţionează ca o bază. Deci dacă se dizolvă o sare provenind de la un acid puternic şi o bază slabă, are loc o reacţie parţială, contrară neutralizării, adică de hidrofiză :

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B \tag{211}$$

Deci soluţia apoasă a unei săriri ce derivă de la un acid tare şi o bază slabă are un caracter acid. Dacă la sarea unui acid tare cu o bază slabă se adaugă un acid tare, hidroliza este regresată.

Hidroliza unei sări care derivă de la un acid slab şi o bază slabă. Hidroliza unei astfel de sări se poate formula astfel:

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftarrows HA + BOH \tag{212}$$

Constanta de hidroliză se poate scrie aplicînd legea acţiunii maselor:

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} \tag{213}$$

Se înmulţeşte numărătorul şi numitorul din partea dreaptă a relaţiei (213) cu produsul ionic al apei şi se obţine după ordonarea concentraţiilor:

$$K_h = \left(\frac{[HA]}{[A^-][H^+]}\right)\left(\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]}\right) P_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \tag{214}$$

Din reacţia de hidroliză, rezultă că $[HA] = [BOH]$ şi considerînd sarea total disociată se obţine $[A^-]=[B^+]=[AB]$. Admiţînd că hidroliza nu este prea avansată, adică faptul că la echilibru $[BA]$ nu este practic deosebită de concentraţia iniţială a sării, se obţine: $[BA] = c = [A^-] = [B^+]$. Se înlocuieşte în relaţia (214) şi rezultă:

$$\frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \tag{215}$$

Ţinînd seama de $K_a = \dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ din care se scoate $[HA]$ şi se înlocuieşte mai sus, se obţine :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} K_a}{K_b}} \quad \text{sau } pH = 7 - \frac{1}{2}\lg K_a + \frac{1}{2}\lg K_b \tag{216}$$

Dacă baza şi acidul de la care derivă sarea sînt slabe, atunci baza şi acidul conjugat sînt ambele puternice şi interacţionează cu dizolvantul:

$$BH^+ \text{ (sare nehidrolizată)} + A^- \rightleftarrows B \text{(bază liberă)} + HA \text{ (acid liber)} \tag{217}$$

Constanta de hidroliză rezultă aplicînd legea maselor ecuaţiei (217), admiţînd coeficienţii de activitate f_B şi f_{HA} egali cu unitatea şi faptul că f_{BH^+} şi f_{A^-} în soluţie diluată nu diferă mult de unitate.

Gradul de hidroliză al reacţiei (217) se calculează admiţînd că iniţial concentraţia sării este c, iar după stabilirea echilibrului de hidroliză se

obţine : $c\alpha_h = [AH] = [BOH]$ şi $[A^-] = [B^+] = c(1 - \alpha_h)$. Introducînd în relaţia (213) aceste valori, se obţine :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 c^2}{c^2 (1-\alpha_h)^2} = \frac{\alpha_h^2}{(1 - \alpha_h)^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \tag{218}$$

Neglijînd pe α_h faţă de 1, se obţine :

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}} \tag{219}$$

Dacă nu se poate neglija α_h faţă de 1, rezultă din relaţia (218) valoarea lui α_h :

$$\alpha_h = \frac{\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}}} \tag{220}$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru două temperaturi se constată că pe măsura creşterii temperaturii, gradul de hidroliză creşte.

Gradul de hidroliză este independent de concentraţia sării numai dacă $[BH^+] = [A^-]$ şi $[B] = [HA]$ ceea ce are loc dacă $K_a = K_b$. Altfel, hidroliza are loc. Dacă la soluţia sării ce derivă de la o bază slabă şi un acid slab se adaugă o bază slabă sau un acid slab, hidroliza este împiedicată.

Hidroliza sărurilor acide. O sare acidă NaHA hidrolizează în felul următor :

$$NaHA + H_2O \rightleftarrows H_2A + NaOH \tag{221}$$

Constanta de hidroliză se scrie :

$$K_h = \frac{[H_2A]\,[NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[NaHA]} \tag{222}$$

Scriind disocierea acidului H_2A în prima treaptă :

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \tag{223}$$

pentru care :

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]} \tag{224}$$

şi cu $[NaOH] = [OH^-]$ şi $[NaHA] = [HA^-]$ se obţine constanta de hidroliză :

$$K_h = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H^+][OH^-][HA^-]}{K_1\,[HA^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_1} \tag{225}$$

Ţinînd seama şi de a doua treaptă de disociere, din care se obţine $[HA^-]$ şi de prima din care se obţine $[H_2A]$, de relaţia $[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A]$ şi $[HA^-] = c$, se poate scrie pentru constanta de hidroliză:

$$\frac{P_{H_2O}}{K_1} = \frac{[H^+][OH^-]c/K_1}{[H^+]\dfrac{[H^+]+[H_2A]}{K_2}} = \frac{P_{H_2O}\cdot cK_2}{K_1[H^+]^2+K_1[H^+][H_2A]}$$

de unde:

$$K_2\,c=[H^+]^2+[H^+][H_2A]=\frac{K_1[H^+]^2+[H^+]^2\cdot c}{K_1}=\frac{[H^+]^2(K_1+c)}{K_1}$$

deci:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1K_2c}{(K_1+c)}} \tag{226}$$

şi dacă $K_1 \ll c$ formula devine:

$$[H^+]=\sqrt{K_1\cdot K_2} \tag{227}$$

sau

$$pH=\frac{1}{2}(pK_1+pK_2) \tag{228}$$

Gradul de hidroliză se calculează ţinînd seama de relaţia

$$K_h=\frac{\alpha_h^2c}{1-\alpha_h}=\frac{P_{H_2O}}{K_1} \tag{229}$$

şi dacă $1-\alpha_h \approx 1$ se obţine:

$$\alpha_h=\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{cK_1}} \tag{230}$$

Hidroliza este modificată dacă în echilibrele de mai sus intervin din afară baze sau acizi.

Determinarea constantei de hidroliză. Constanta de hidroliză se poate determina din constantele de disociere prin măsurarea concentraţiei ionilor de hidrogen, din măsurători de conductibilitate, prin metoda distribuţiei, prin determinarea osmotică a concentraţiei sării hidrolizate etc.

Determinarea constantei de hidroliză din măsurători de conductibilitate. Se consideră echilibrul hidrolitic (203). Dacă în soluţie există un echivalent gram la litru şi gradul de hidroliză este α_h, la echilibru se obţin $1-\alpha_h$ echivalenţi gram de acid şi bază liberă. Baza fiind foarte slabă se admite că nu contribuie la conductibilitate, deci:

$$\Lambda=(1-\alpha_h)\,\Lambda_c+\alpha_h\,\Lambda_{HA} \tag{231}$$

unde Λ este conductibilitatea echivalentă a soluției, Λ_c este conductibilitatea echivalentă a sării nehidrolizate la concentrația c și Λ_{HA} conductibilitatea echivalentă a acidului liber. Din relația (231) se obține :

$$\alpha_h = \frac{(\Lambda - \Lambda_c)}{\Lambda_{HA} - \Lambda_c} \qquad (232)$$

Se măsoară Λ direct pentru soluția sării, Λ_{HA} este conductibilitatea echivalentă a acidului de diluție infinită fiindcă concentrația sa este foarte mică, sau probabil mai exact conductibilitatea echivalentă la tăria ionică totală existentă în soluția sării. G. Bredig (1894) a determinat pe Λ_c considerînd că dacă se adaugă un exces de bază care este un conductor slab fiind o bază slabă, echilibrul este deplasat spre sarea nehidrolizată și ceea ce se măsoară în aceste condiții este practic conductibilitatea echivalentă a sării nehidrolizate adică Λ_c. Metoda se aplică și la hidroliza sărurilor ce derivă de la acizi slabi și baze tari. Cu ajutorul gradului de hidroliză se calculează constanta de hidroliză.

Determinarea constantei de hidroliză din concentrația ionilor de hidrogen. Determinînd concentrația ionilor de hidrogen sau hidroxid dintr-o soluție de concentrație totală în sare cunoscută, se poate determina gradul de hidroliză și din acesta constanta de hidroliză.

Dacă acidul ce constituie sarea este slab, $c_{HO} = c\alpha_h$ unde c este concentrația totală a sării, și α_h gradul de hidroliză. Deci $c_{H^+} = \frac{P_{H_2O}}{c\alpha_h}$.

Pentru o sare care provine de la o bază slabă $c_{H^+} = c\ \alpha_h$.

Concentrația ionilor de hidrogen se măsoară cu o pilă de tipul :

$$\mathrm{Pt(H_2)}\ \Big|\ \mathrm{MA\ \ sol.}\,(c)\ \Big\|\ \mathrm{sol.\ MCl}\ (c)\ \Big\|\ \mathrm{sol.\ HCl}\,(c)\ \Big|\ \mathrm{(H)_2Pt} \qquad (233)$$

pentru o sare MA de concentrație totală c. Se poate lucra și cu o pilă :

$$\mathrm{Pt(H_2)}\ \Big|\ \text{sol. de cercetat}\ \Big|\ \text{KCl sol. sat}\ \Big|\ \text{electrod de referință} \qquad (234)$$

a cărui forță electromotoare se poate scrie :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \Sigma E' = E^0 + \frac{2{,}303\ RT}{F}\, p\mathrm{H} + \Sigma E' \qquad (235)$$

unde $\Sigma E'$ sînt potențialele de difuziune (Denham—1908) (v. p. 792).

Determinarea constantei de hidroliză din constanta de disociere. O serie de expresii leagă constanta de hidroliză de cea de disociere. Cunoscînd-o pe aceasta se poate calcula prima.

Metoda distribuției. Metoda poate fi folosită dacă un constituent al sării, dar nu sarea însăși, se dizolvă într-un lichid nemiscibil cu apa.

NEUTRALIZAREA

Neutralizarea reprezintă reacţia între un acid şi o bază cu apariţia unei sări şi a unei molecule de dizolvant :

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \tag{236}$$

Neutralizarea poate avea loc şi în alte medii :

$$HX + NaOC_2H_5 = NaX + C_2H_5OH \tag{237}$$

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2NH_3 \tag{238}$$

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3 \tag{239}$$

$$SOCl_2 + K_2SO_3 = 2KCl + 2SO_2 \tag{240}$$

În teoria lui J. N. Brőnsted, procesul neutralizării se înţelege astfel : hidroxidul de sodiu este un electrolit care oferă soluţiilor ioni Na^+ şi HO^-. Acidul clorhidric este un electrolit potenţial şi interacţionează în consecinţă cu apa astfel :

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \tag{241}$$

Acidul puternic H_3O^+ interacţionează cu ionii HO^- ai bazei puternice rezultînd apă şi ionii Na^+ şi Cl^- rămîn în soluţie. Neutralizarea se scrie :

$$HO^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H_2O \tag{242}$$

care este echilibrul de disociere al apei, prezent în toate reacţiile de neutralizare. În general însă, reacţia de neutralizare se scrie ca rezultînd din reacţia între baza şi acidul conjugat, al bazei şi acidului care intră în reacţie, adică :

$$HA(\text{acid}) + B(\text{bază}) \rightleftarrows BH^+(\text{acid}) + A^-(\text{bază}) \tag{243}$$

Produşii de reacţie pot reacţiona cu un dizolvant amfiprotic în două feluri, şi măsura în care au loc, aceste reacţii determină şi starea echilibrului (243) :

$$BH^+(\text{acid}) + H_2O\ (\text{bază}) \rightleftarrows H_3O^+\ (\text{acid}) + B(\text{bază}) \tag{244}$$

$$A^-(\text{bază}) + H_2O(\text{acid}) \rightleftarrows HO^-(\text{bază} + HA(\text{acid}) \tag{245}$$

Cele două reacţii (244) şi (245) care refac acidul şi baza din relaţia (243) reprezintă un proces de hidroliză. Procesul de neutralizare a acizilor şi bazelor decurge cu o variaţie a concentraţiei ionilor de hidrogen. În jurul punctului de echivalenţă, pH-ul suferă o variaţie.

Procesul de neutralizare şi tăria acizilor şi bazelor. Tăria unui acid este determinată de tendinţa de cedare a protonului :

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \tag{246}$$

şi este caracterizată de constanta:

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{247}$$

Această constantă este independentă de natura dizolvantului şi nu se poate măsura. Valorile relative ale lui K_{HA} pentru o serie de acizi şi baze se pot măsura în dizolvanţi aprotici. În acest fel de dizolvanţi aprotici acizii şi bazele nu pot funcţiona independent, protonul unuia trece la celălalt şi are loc un echilibru de neutralizare:

$$HA + B \rightleftarrows BH^+ + A^- \tag{248}$$

şi dacă:

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{249}$$

şi

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \tag{250}$$

se obţine:

$$K_a = \frac{a_{BH^+} a_{A^-}}{a_{HA} a_B} = \frac{K_{HA}}{K_{BH^+}} \tag{251}$$

deci constanta de echilibru a unei reacţii de neutralizare într-un dizolvant aprotic este o măsură a tăriilor relative a acidului neutralizat şi a acidului conjugat care corespunde bazei folosite. Valorile lui K_a se pot determina cînd baza B este colorată diferit de acidul conjugat. Culoarea permite determinarea rapoartelor:

$$\frac{c_{BH^+}}{c_B} \quad \text{şi} \quad \frac{c_{A^-}}{c_{HA}};$$

Cînd dizolvantul este apa:

$$K_a = \frac{K_{HA} a_{H_2O}}{K_{H_3O^+}} \tag{252}$$

Fiindcă a_{H_2O} poate fi luat egal cu unitatea şi $K_{H_3O^+}$ este o constantă, înseamnă că K_a este proporţională cu constanta care măsoară tăria acidului.

Titrarea unui acid tare cu o bază tare. Titrările acido-bazice se bazează pe reacţii de neutralizare. Se titrează de exemplu, HCl 1N cu NaOH de

aceeași normalitate. Pentru urmărirea procesului de neutralizare se calculează concentrația ionilor de hidrogen și deci pH-ul la diferite momente (tabelul 205). Inițial cantitatea de acid neutralizat este nulă, deci se poate scrie :

$$[H^+] = [HCl] = 10^0 = 1 ; \ pH = -\lg [H^+] = 0$$

Cînd cantitatea de acid neutralizat este 90% se poate scrie :

$$[H^+] = [HCl] = \frac{10}{100} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ și } pH = 1 - \lg 10 = 1 - 0 = 1$$

Neutralizînd 99%, concentrația ionilor de hidrogen devine :

$[H^+] = [HCl] = \frac{1}{100} = 10^{-2}$ și pH = 2 etc. La echivalență, toată cantitatea de acid a fost neutralizată și pH = 7. Pentru un exces de bază de 0,1%, în soluție există ioni de hidroxid $[OH^-) = [NaOH] = \frac{0{,}1}{100} = 10^{-3}$; pOH = 3 și fiindcă pH = 14—pOH se obține pH = 14 — 3 = 11. Pentru un exces de 1% bază, concentrația ionilor hidroxid este : $[OH^-] = [NaOH] = \frac{1}{100} = 10^{-2}$ pOH = 2 și pH = 12. Pentru un exces de 100% bază, se calculează pH = 14. Aceste date permit să se traseze curba de neutralizare sau de titrare *I* din fig. 339 pentru un acid tare și o bază tare de concentrație 1N. Curba *II* se obține pentru concentrația 0,1N și curba III pentru concentrația 0,01 N. Punctul de echivalență se determină cu indicatori sau potențiometric.

Titrarea unui acid slab cu o bază tare. În acest caz, cînd crește concentrația sării care se

Tabelul 205. **Titrarea unui acid tare cu o bază tare**

Acidul, %	Baza, %	pH-ul
100	0	0
90	90	1
99	99	2
99,9	99,9	3
100	100	7
0	0,1 exces	11
0	1 ,,	12
0	10 ,,	13
0	100 ,,	14

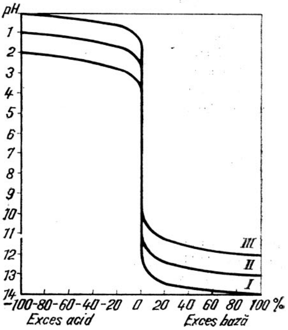


Fig. 339

formează, scade disocierea acidului slab sau a bazei slabe din cauza ionului comun. Se consideră titrarea acidului acetic 0,1 N cu NaOH 0,1 N. În etapa inițială cînd este prezent numai acidul slab, se folosește formula simplificată :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg 1{,}34 \cdot 10^{-3} = 2{,}88$$

În etapa dinaintea echivalenței notînd cu c_a concentrația acidului netitrat și cu c_s cea a sării rezultate egală cu a anionului, din legea acțiunii maselor aplicată disocierii acidului acetic, se obține :

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = K_a, \quad \frac{[H^+]c_s}{c_a} = K_a, \quad [H^+] = \frac{K_a c_a}{c_s} \quad \text{sau}$$

$$pH = pK_a - \lg c_a + \lg c_s \tag{253}$$

Pentru 10% din acid neutralizat, rezultă concentrația ionilor de hidrogen : $[H^+] = \frac{(100-10)0{,}1}{10 \cdot 0{,}1} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}62 \cdot 10^{-4}$ și deci : $pH = 4 - \lg 1{,}62 = 3{,}80$ sau $pH = 4{,}75 - \lg 0{,}62 \lg + 1 = 3{,}80$.

La punctul de echivalență, concentrația ionilor de hidrogen se calculează luînd în considerare sarea rezultată prin titrare și hidroliza ei. În acest caz concentrația ionilor de hidrogen se obține din formula :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O \cdot K_a}}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}35 \cdot 10^{-9};$$

$$pH = 8{,}87.$$

Etapa după punctul de echivalență conține un exces de ioni OH^- sau H^+, după cum s-a titrat acidul slab cu o bază tare sau baza slabă cu un acid tare.

În cazul unui exces de ioni OH^- aceștia deplasează echilibrul hidrolitic spre stînga :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows AH + OH^- \tag{254}$$

de unde

$$\frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = K_h \tag{255}$$

Dacă se notează $[AH] - X = [OH^-]$ unde X este $[HO^-]$ rezultată din hidroliză, $[OH^-]_{total} = X + b$ unde b este concentrația excesului de bază și $[A^-] = c_s$ este concentrația sării rezultate prin hidroliză, se obține :

$$\frac{X(X+b)}{c_s} = K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \tag{256}$$

de unde:

$$X = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_a}} \tag{257}$$

Cu datele din tabelul 206 se trasează graficul din fig. 340. Se observă că punctul de echivalență este în mediu alcalin. Ca indicator se recomandă fenolftaleina.

Tabelul 206. **Titrarea unui acid slab cu o bază tare**

Acidul neutralizat, %	$[H^+]$	pH-ul
0	$1,34 \cdot 10^{-3}$	2,88
10	$1,62 \cdot 10^{-4}$	3,80
90	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70
99	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75
99,9	$1,80 \cdot 10^{-8}$	7,75
100	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87
Exces bază 0,1	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,00
1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00
10	$1,00 \cdot 10^{-12}$	12,00
50	$2,02 \cdot 10^{-13}$	12,70

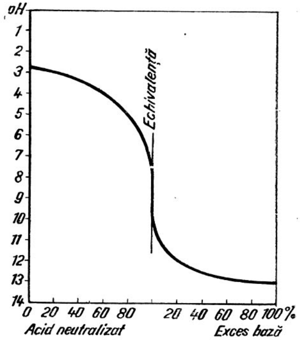


Fig. 340

Titrarea bazelor slabe cu acizi tari. Acest proces de neutralizare are loc în condiții asemănătoare paragrafului precedent. În etapa inițială, concentrația ionilor OH^- este dată de relația: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$ și ținînd seama de produsul ionic al apei se obține:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_b \cdot c}}$$

sau

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg c \tag{258}$$

În timpul neutralizării este prezentă sarea de concentrație c_s și baza netitrată de concentrație b. Pentru cazul NH_4OH din ecuația sa de disociere:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \tag{259}$$

se obține:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b \tag{260}$$

de unde :

$$[OH^-] = \frac{K_b[NH_4OH]}{NH_4^+} \quad \text{unde } [NH_4OH] = b \text{ şi } [NH_4^+] = c_s$$

Se ţine seama de disocierea :

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- \tag{261}$$

cu care se scrie :

$$[OH^-] = \frac{bK_b}{c_s} = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} \text{ şi } [H^+] = \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b \cdot b}$$

şi

$$pH = 14 - \lg c_s + \lg b - pK_b \tag{262}$$

La echivalenţă se foloseşte formula din paragraful precedent :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \text{ şi } pH = 7 - \frac{1}{2}\lg c - \frac{1}{2}pK_b \tag{263}$$

După echivalenţă, cînd apare un exces de acid în prezenţa sării formate, se obţine o concentraţie a ionilor de hidrogen dată de o formulă asemănătoare celei din paragraful precedent :

$$[H^+] = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b}} \tag{264}$$

unde a este excesul de acid. Cu aceste formule se calculează datele trecute în tabelul 207 şi reprezentate grafic în fig. 341, pentru titrarea amoniacului 0,1 N cu acid clorhidric ($K_{NH_4OH} = 1 \cdot 10^{-5}$). Se poate alege ca indicator metiloranjul.

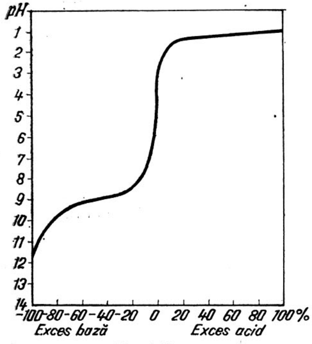


Fig. 341

Tabelul 207. **Titrarea amoniacului 0,1N cu acid clorhidric**

Bază neutralizată, %		$[H^+]$	pH-ul
	0,0	$4{,}42 \cdot 10^{-12}$	11,35
	10,0	$3{,}85 \cdot 10^{-11}$	10,41
	90,0	$3{,}85 \cdot 10^{-9}$	8,51
	99,9	$3{,}47 \cdot 10^{-7}$	6,46
	100,0	$5{,}89 \cdot 10^{-6}$	5,23
Exces HCl	0,1	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	4,00
	1,0	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	3,00
	10,0	$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	2,00
	100,0	$1{,}00 \cdot 10^{-1}$	1,00

Titrarea acizilor slabi cu baze slabe și invers. Curba de titrare rezultă prin suprapunerea celor două curbe precedente. Echivalența se obține în jurul punctului pH = 7 și este puțin netă, datorită hidrolizei. Domeniul de echivalență este cu atît mai mic cu cît constantele de disociere ale acidului și bazei sînt mai mici. Titrarea este deci puțin exactă.

Inițial se aplică formula :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \tag{265}$$

În etapa corespunzătoare neutralizării se folosește formula :

$$[H^+] = \frac{c_a K_a}{c_s} \tag{266}$$

sau mai exact :

$$[H^+] = \frac{(c_a + X)K_a}{c_s} \tag{267}$$

cu

$$X = -\frac{c_a}{2} + \sqrt{\frac{c_a^2}{4} + \frac{c_s^2 P_{H_2O}}{K_a K_b}} \tag{268}$$

unde c_a este concentrația acidului rămas netitrat și c_s concentrația ionilor rezultați din disocierea sării.

La echivalență, se calculează concentrația ionilor de hidrogen cu formula :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$$

După punctul de echivalență, se va nota cu b excesul de bază și cu c_s concentrația sării formate.

În cazul titrării acidului acetic 0,1N ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) cu amoniac 0,1N ($K_b = 1 \cdot 10^{-5}$), $c_s = [CH_3COONH_4] = [CH_3COO^-] = [NH_4^+]$. Din disocierea amoniacului, se obține :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

sau

$$\frac{c_s[OH^-]}{b} = K_b$$

deci

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot b}{c_s}$$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b \cdot b}$$

sau

$$pH = 7 + pK_b - \lg c_s + \lg b \tag{269}$$

Se poate folosi şi formula mai exactă :

$$[OH^-] = \frac{(b + X)K_b}{c_s} \quad \text{cu} \quad X = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s^2}{K_a K_b}} . \tag{270}$$

Valorile numerice ale $[H^+]$ şi pH-ului sînt trecute în tabelul 208 pe baza căruia este trasat graficul din fig. 342. Se observă saltul de pH foarte mic la punctul de echivalenţă.

Tabelul 208. **Titrarea acidului acetic 0,1N cu amoniac 0,1N**

Acidul neutralizat, %		$[H^+]$	pH-ul
	50,0	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$	4,75
	90,0	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,70
	99,0	$1{,}82 \cdot 10^{-7}$	6,65
	99,9	$1{,}80 \cdot 10^{-8}$	6,96
	100,0	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	7,00
Exces NH_4OH	0,1	$9{,}14 \cdot 10^{-8}$	7,039
	1,0	$4{,}50 \cdot 10^{-8}$	7,35
	2,0	$2{,}70 \cdot 10^{-8}$	7,58

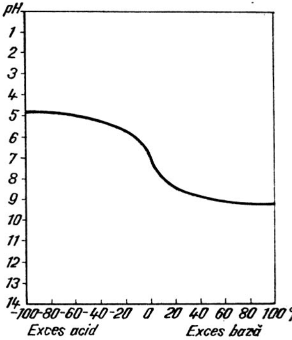


Fig. 342

D e t e r m i n a r e a   c o n c e n t r a ţ i e i   i o n i l o r   d e   h i d r o g e n. Concentraţia ionilor de hidrogen se poate determina prin metoda electrometrică, colorimetrică, spectrofotometrică şi cu ajutorul indicatorilor.

Indicatori de neutralizare. Un indicator acido-bazic este în general o substanţă organică care poate exista în două forme, acid şi bază conjugată care se deosebesc prin culoarea lor şi care se folosesc la determinarea pH-ului. Un indicator trebuie să-şi schimbe culoarea reversibil cît mai brusc, să fie uşor solubil în apă, să coloreze puternic soluţia, sensibil la punctele de echivalenţă şi să fie stabil.

Indicatori acido-bazici de culoare. Aceştia sînt coloranţi organici. Modificarea culorii se explică prin mai multe teorii.

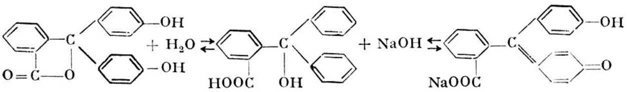
T e o r i a   i o n i c ă. W. O s t w a l d (1894) admite că ionul rezultat din disocierea colorantului are o altă culoare decît molecula nedi-

sociată. Indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe şi disocierea lor este influenţată de ionii de hidrogen. Astfel, pentru fenolftaleină, echilibrul:

$$HI \rightleftarrows I^- + H^+ \tag{271}$$

se deplasează spre dreapta pe măsura creşterii concentraţiei (OH^-) şi la $pH > 8{,}2$, anionii colorează soluţia în roz. Viteza măsurabilă de schimbare a culorii indică o reacţie moleculară. Reacţiile ionice sînt instantanee.

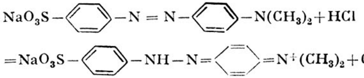
T e o r i a   c r o m o f o r i c ă. A. H a n t z s c h (1906) a emis ipoteza că schimbarea de culoare se datoreşte schimbării structurii moleculei. Această schimbare de structură fiind o reacţie moleculară, explică viteza măsurabilă de schimbare a culorii. Pentru fenolftaleină, au loc următoarele echilibre, care se deplasează spre dreapta în mediul alcalin:



Forma lactonică incoloră — Forma chinonică roşie

Forma chinonică conţine grupa cromoforă chinonă. Teoria nu explică reversibilitatea fenomenului.

T e o r i a   c r o m o f o r o - i o n i c ă. J. S t i e g l i t z (1903) a elaborat o sinteză a celor două teorii. Se explică în această teorie reversibilitatea indicatorilor (disociere), modificarea spectrului (modificarea structurii) şi viteza finită de schimbare a culorii. Pentru metil-oranj, cele de mai sus se traduc prin schema următoare:



(forma azo galbenă) =

(forma chinonică roşie)

În continuare se discută despre indicatori ca un proces de disociere protolitică luînd în considerare şi schimbările de structură.

Se presupune că HI_1 este forma colorată care se ionizează dînd forma I_1^- necolorată:

$$HI_1 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I_1^- \tag{272}$$

cu constanta de echilibru:

$$K_1 = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{I_1^-}}{c_{HI_1}} \tag{273}$$

Dacă forma necolorată I_1^- este în echilibru tautomer cu cea colorată I_2^-, se obţine:

$$I_1^- \rightleftarrows I_2^- \tag{274}$$

și deci constanta de echilibru tautomer K_T este :

$$K_T = \frac{c_{I_2^-}}{c_{I_1^-}} \tag{275}$$

Ionii colorați I_2^- trebuie să fie în echilibru cu ionii de hidrogen și cu moleculele colorate și neionizate :

$$HI_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I_2^- \tag{276}$$

a cărei constantă de disociere se scrie :

$$K_2 = \frac{c_{H_3O^+}\, c_{I_2^-}}{c_{HI_2}} \tag{277}$$

Combinînd relațiile (273), (275) și (277) se obține :

$$\frac{c_{H_3O^+}(c_{I_1^-} + c_{I_2^-})}{(c_{HI_1} + c_{HI_2})} = \frac{K_1 K_2 (1 + K_T)}{K_2 + K_1 K_T} = K_I \tag{278}$$

unde K_I este o constantă compusă a indicatorului.

Urmează deci că se poate scrie :

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_I\,(c_{HI_1} + c_{HI_2})}{c_{I_1^-} + c_{I_2^-}} \tag{279}$$

sau

$$pH = pK_I - \lg \frac{(c_{HI_1} + c_{HI_2})}{(c_{I_1^-} + c_{I_2^-})} =$$

$$= pK_I - \lg \frac{[\text{culoarea formelor neionizate}]}{[\text{culoarea formelor ionizate}]} \tag{280}$$

Un bun indicator este cel pentru care numărătorul și numitorul relației (280) corespunde la două culori distincte ceea ce este echivalent cu a spune că constanta K_T trebuie să fie foarte mică $\frac{K_1}{K_2}$ și foarte mare și invers. În relația (280) $pK_I = -\lg K_I$ se numește exponentul indicatorului. Indicatorul se adaugă în concentrație atît de mică încît raportul formelor acid-bază să fie determinat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Pentru un indicator foarte bun, la care una din formele ionizată sau neionizată este incoloră și cealaltă este colorată, relația (279) se poate reduce la :

$$c_{H^+} = K_I \frac{[\text{formă neionizată}]}{[\text{formă ionizată}]} = K_I \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

$$pH = pK_I - \lg \frac{[\text{formă neionizată}]}{[\text{formă ionizată}]} \tag{281}$$

unde α este fracția din indicatorul total prezentă ca ioni. Relația (281) arată că $pH = pK_I$ cînd cele două forme sînt în proporție de 50% fiecare.

Discuția se poate face analog şi pentru indicatori bazici. Constanta indicatorului se determină plasîndu-l într-o soluție de concentrație a ionilor de hidrogen cunoscută. Se determină spectrofotometric sau colorimetric raportul celor două forme de mai sus şi se poate calcula pK_I.

Un alt procedeu constă în a adăuga într-o eprubetă acid, spre a se forma culoarea indicatorului în acest domeniu şi în alta bază, spre a se forma culoarea indicatorului în acest domeniu. Suprapunînd cele două eprubete rezultă o culoare intermediară. Se caută o soluție cu un pH cunoscut care arată aceeaşi culoare. Dacă culoarea intermediară corespunde culorii unei soluții la care raportul din formula (281) corespunde unității, în acest caz $p\text{H} = pK_I$. Relațiile de mai sus sînt valabile în soluții cu tărie ionică foarte mică în care activitatea este egală cu concentrația. Cînd trebuie luate în considerare activitățile celor două forme de concentrație c_1 şi c_2 şi coeficienții de activitate f_1 şi f_2 se va scrie:

$$p\text{H} = pK_I - \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2} \tag{282}$$

Culoarea este determinată de raportul concentrațiilor dar pH-ul este determinat de activitățile celor două forme. Dacă se adaugă o sare la soluția de indicator se măreşte tăria ionică, culoarea nu se modifică, activitatea şi deci pH-ul se modifică. Apare eroarea salină. În acest caz la calculul pH-ului se fac corecții.

Interval de viraj. Domeniul de pH în interiorul căruia se observă o schimbare de culoare se numeşte interval de viraj. Considerînd indicatorul, un acid slab disociat, el se poate reprezenta:

$$\text{HI} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+ \tag{283}$$

în care se înțelege prin $[\text{H}^+]$ concentrația totală a ionilor de hidrogen ai mediului şi ai indicatorului. Admițînd gradul său de disociere α şi volumul soluției v, se poate scrie:

$$K_{\text{HI}} = \frac{[\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]} = \frac{[\text{H}^+]\alpha/v}{(1-\alpha)/v} = \frac{\alpha\,[\text{H}^+]}{1-\alpha} \tag{284}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HI}} \frac{1-\alpha}{\alpha} \tag{285}$$

Dacă indicatorul este puternic disociat, culoarea anionului este intensă, şi dacă gradul de disociere este $\alpha = 0{,}5$ se obține:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}5}{0{,}5} = 1$$

deci:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HI}} \tag{286}$$

Valoarea pH-ului la care jumătate din indicator s-a transformat, se numeşte exponentul indicatorului. Concentraţia totală a ionilor de hidrogen va fi egală cu constanta de disociere.

Dacă gradul de disociere este mic, cînd culoarea I^- este aproape perceptibilă, de exemplu $\alpha = 0{,}09$, se obţine:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}09}{0{,}09} = \frac{0{,}91}{0{,}09} \approx 10$$

şi deci:

$$[H^+] = 10\ K_{HI} \quad \text{sau} \quad pH = pK_{HI} - 1 \qquad (287)$$

Aceasta înseamnă că indicatorul începe să vireze, adică culoarea sa este perceptibilă, cînd pH-ul mediului este cu o unitate mai mic decît pK_{HI}. Dacă gradul de disociere al indicatorului este foarte mare, adică dacă $\alpha = 0{,}91$, rezultă:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}91}{0{,}91} = \frac{0{,}09}{0{,}91} \approx \frac{1}{10}$$

şi deci:

$$[H^+] = \frac{1}{10} - K_{HI} \quad \text{sau} \quad pH = pK_{HI}+1 \qquad (288)$$

Aceasta înseamnă că s-a atins maximum de coloraţie, adică sfîrşitul virajului, cînd pH-ul mediului este cu o unitate mai mare decît pK_{HI}. Consideraţii analoge cu cele de mai sus, se pot face cînd indicatorul este o bază slabă:

$$IOH \rightleftarrows I^+ + OH^- \qquad (289)$$

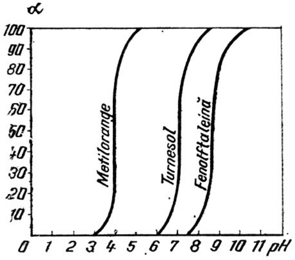


Fig. 343

În fig. 343 sînt date curbele caracteristice ale turnesolului, metil-oranjului şi fenolftaleinei. Cînd se neutralizează un acid tare cu o bază tare, pH-ul variază brusc între 4 şi 10 unităţi de pH. Indicatorii cei mai utilizaţi sînt roşu de metil, turnesolul, fenolftaleina şi metil-oranjul. Cînd se neutralizează un acid slab cu o bază tare, pH-ul variază brusc între 7 şi 10 unităţi de pH. Un indicator utilizat în acest caz este fenolftaleina. Dacă se neutralizează o bază slabă cu un acid tare, pH-ul variază brusc între 4 şi 7 unităţi. Cel mai indicat dintre indicatori este în acest caz, roşul de metil. Cînd se neutralizează un acid slab cu o bază slabă şi invers, pH-ul nu variază brusc în jurul

punctului de echivalență, ceea ce complică determinarea sa în prezența indicatorilor (tabelul 209). Amestecurile de indicatori, prezintă o schimbare mai netă de culoare.

Tabelul 209. **Caracteristicile unor indicatori**

Indicatorul	Culoarea		p_{HI}	pH
	Acid	Alcalin		
Acid picric	incolor	galben	—	0,0—1,3
Albastru timol	roșu	galben	1,51	1,2—2,8
Albastru bromfenol	galben	albastru violet	3,98	3,0—4,6
Metiloranj	roșu	galben	3,7	3,1—4,4
Roșu clorfenol	galben	roșu	5,98	5,4—6,8
Roșu crezol	galben	roșu	8,3	7,2—8,8
Albastru timol	galben	albastru	8,9	8,0—9,6
Fenolftaleină	incolor	roșu	9,4	8,3—10,0
Tropeolină	galben	portocaliu brun	—	11—13

Concentrația indicatorului influențează intervalul de viraj. Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrului (283) se observă că în cazul unui indicator unicolor cu formă colorată reprezentată de $[I^-]$ concentrația ionilor de hidrogen variază invers cu cea a formei colorate:

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]} \tag{290}$$

și

$$[H^+] = K_{HI}\frac{[HI]}{[I^-]} \tag{291}$$

Cu cît concentrația în acid va fi mai mare, cu atît $[H^+]$ va fi mai mare, și deci pH-ul mai mic.

Pentru indicatori bicolori culoarea celor două forme este influențată de raportul și solubilitatea lor. Se poate prevedea influența temperaturii înlocuind în relația (291) $[H^+]$ cu produsul ionic al apei. Pentru un indicator sensibil la acizi, se obține:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{K_{HI}[OH^-]}{P_{H_2O}} \tag{292}$$

Culoarea depinde de raportul $\frac{[I^-]}{[HI]}$ și fiindcă constanta K_{HI} este practic puțin variabilă, o creștere a temperaturii de la 22 la 100°C face ca P_{H_2O} să crească de 74 ori, deci pentru ca raportul de mai sus să fie

constant, trebuie ca şi $[OH^-]$ să crească de 74 ori. Deci, o dată cu creşterea temperaturii, schimbarea de culoare se face într-un domeniu mai alcalin. Pornind de la echilibrul (283) pentru un indicator cu interval de viraj în domeniul acid, deci sensibil la baze, rezultă că pe măsură ce creşte temperatura, pH-ul de schimbare a culorii se deplasează spre domeniul acid.

Sărurile neutre influenţează şi ele intervalul de viraj. Datorită efectului salin secundar, creşterii interacţiunii ionice, constantele de disociere ale acizilor slabi şi ale bazelor slabe cresc (E. L a r s s o n, B. A d e l l —1931).

Astfel pentru indicatori acizi slabi se aplică relaţiile: $(pH)_{10\%} = pK_{HI} - 1$ şi $(pH)_{90\%} = pK_{HI} + 1$. Crescînd tăria acidului creşte K_{HI} şi scade pK_{HI} deci intervalul de viraj se deplasează spre valori mici ale pH-ului.

Pentru indicatori, baze slabe, un raţionament analog arată că dacă tăria creşte, intervalul de viraj se deplasează spre valori mai mari de pH.

Dizolvantul influenţează domeniul de viraj în sensul că modifică disocierea indicatorului, modificînd constanta dielectrică a soluţiei. Scăderea constantei dielectrice a soluţiei antrenează scăderea constantei de disociere a indicatorului. Scăzînd constanta de disociere la adaos de dizolvanţi un anumit raport $\frac{[I^-]}{[HI]}$ se realizează cu o $[H^+]$ mai redusă, deci sensibilitatea indicatorului faţă de $[H^+]$ creşte. Pentru un indicator care este o bază slabă, se trage concluzia inversă. Dizolvanţii neapoşi influenţează nu numai intensitatea culorii, ci şi nuanţa. Pot avea loc reacţii între indicator şi dizolvant.

Indicatori de fluorescenţă. Substanţele care îşi modifică fluorescenţa în funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen se numesc indicatori de fluorescenţă. Se lucrează în lumină ultravioletă. Fluorescenţa se datoreşte unor modificări în structura indicatorului, apariţiei unor grupe fluofore (tabelul 210). Unii indicatori de culoare sînt şi fluorescenţi.

Tabelul 210. **Intervalul de viraj şi variaţia culorii unor indicatori**

Indicatorul	Intervalul de viraj pH-ul	Modificarea fluorescenţei	
		de la	la
Tetrabromfluoresceină	0,0—0,3	Incolor	Galben Portocaliu
Albastru timol	2,0	Incolor	Portocaliu
Fluoresceina	3,5—4,3	Albastru	Verde
Eozina	3,9—4,4	Incolor	Galben
Roşu fenol	6,8—8,4	Galben	Violet
Acid rozolic	7,0—8,2	Incolor	Violet
Chinina	9,0	Violaceu	Incolor

Indicatori de absorbție. Acești indicatori își schimbă culoarea cu ocazia absorbției lor pe un suport, în general un hidroxid. Se cunosc : galbenul-tiazol, *p*-nitrobenzen-azorezorcina, fluoresceina, eozina. Domeniul de viraj corespunde concentrației ionilor de hidrogen la care se formează o cantitate suficientă de suport pe care indicatorul să se fixeze și culoarea să poată fi observată. Trebuie cunoscut *p*H-ul la care începe precipitarea hidroxidului (I. K o r e n m a n — 1951). Schimbarea de culoare are loc la un *p*H puțin mai mare.

Indicatori turbidimetrici. Substanțele care își schimbă brusc solubilitatea pe măsura variației *p*H-ului și floculează într-o reacție de neutralizare se numesc indicatori turbidimetrici (C. N a e g e l i — 1925). Sînt în general niște coloizi care prezintă un punct de viraj sau de floculare. Acești indicatori se folosesc pentru titrarea unor acizi foarte slabi ($K_a = 10^{-10}$) ca acidul boric, acidul arsenos etc. Se citează izonitrozo-acetil-amino-azobenzenul care are *p*H-ul de coagulare 9,00, *p*-toluenazo-izonitrozo-acetil-*p*-toluidină cu *p*H-ul de coagulare 11,30 etc.

D e t e r m i n a r e a p u n c t u l u i d e e c h i v a l e n ț ă. În analiza volumetrică indicatorii se folosesc la recunoașterea punctului de echivalență în procesul de neutralizare a unui acid cu o bază. În acest caz indicatorul trebuie astfel ales încît pK_I să se suprapună peste domeniul de *p*H la care are loc un salt în procesul de titrare acido-bazic. Deoarece ochiul nu poate sesiza decît circa 10% culoare a unei forme în prezența culorii celeilalte forme și invers, ei nu pot fi folosiți decît pe un interval de *p*H de circa o unitate în jurul valorii pK_I. Cînd variația de *p*H la punctul de echivalență este mare se găsește ușor un indicator care să vireze în acest domeniu. Cînd acizii și bazele sînt slabe saltul de *p*H la punctul de echivalență este mic și alegerea indicatorului este mai delicată. Se folosesc în acest caz amestecuri de indicatori cu interval de viraj foarte restrîns.

*D e t e r m i n a r e a p*H-*u l u i c u a j u t o r u l i n d i c a t o r i l o r.* Se alege un indicator adecvat .După aceea se adaugă o cantitate anumită de indicator la soluția de cercetat și se compară culoarea obținută cu aceea produsă de o serie de soluții tampon cu *p*H-ul cunoscut la care s-a adăugat aceeași cantitate de indicator.

L. M i c h a e l i s (1920) a instituit metoda cu indicator unicolor, a cărui formă anionică este singura colorată. Intensitatea culorii în soluții cu diferite *p*H-uri comparată cu intensitatea culorii în soluție alcalină, cînd tot indicatorul este sub formă anionică, constituie o măsură a gradului de neutralizare. Se determină extincția soluției de analizat E_λ echivalentă cu α din relația (285) măsurată în comparație cu soluția în care indicatorul este complet ionizat și a cărei extincție se consideră egală cu unitatea.

W. R. B r o d e (1924) a instituit o metodă spectrofotometrică pentru indicatorii bicolori. Cele două forme prezintă benzi de absorbție la lungimi de undă diferite. Cînd unei benzi îi crește extincția, celeilalte îi scade ca dovadă că pe măsura schimbării *p*H-ului concentrația unei forme

crește și a celeilalte scade. Între cele două maxime există un punct (isosbestic) a cărei extincție nu depinde de pH și caracterizează echilibrul respectiv. Lucrînd cu soluții tampon se poate trasa o curbă etalon extincție-pH care se poate folosi la determinarea spectrofotometrică a pH-ului unei soluții necunoscute. Există și alte metode (L. D. Felton — 1921, E. Ellis —1924, W. C. Holmes — 1924, F. Vlès — 1925 etc.)

Concentrația ionilor de hidrogen în soluții tampon. Există două tipuri de soluții tampon : 1. soluții tampon formate dintr-un acid slab și sarea unui acid slab cu o bază tare și 2. soluții tampon formate dintr-o bază slabă și sarea unei baze slabe cu un acid tare. Principala proprietate a soluțiilor tampon este că ele se opun variațiilor mari ale pH-ului dacă li se adaugă cantități mici de soluții de acizi tari și baze tari. În mod calitativ se explică proprietatea de tamponare considerînd un amestec de fosfat primar și secundar de sodiu $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ care formează un amestec tampon. Cînd se adaugă soluției respective un acid, are loc reacția :

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^- \tag{293}$$

iar cînd se adaugă amestecului o bază, are loc reacția :

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O \tag{294}$$

Puterea de tamponare acido-bazică se poate exprima prin indicele de tamponare care constă din raportul dintre adaosul de acid tare sau bază tare L exprimat în echivalenți la litru și variația pH-ului :

$$P = \frac{dL}{dpH} \tag{295}$$

Se consideră amestecul NaA + HA în care acidul liber este identic cu cel neutralizat cu baza tare, din care a rezultat sarea acidului slab Constanta de disociere a acidului slab este :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{296}$$

Admițînd că valoarea [HA] este aproximativ egală cu concentrația inițială a acidului c_{HA} se obține :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HA}} \tag{297}$$

sau

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg c_{HA} \tag{298}$$

În soluția unui acid slab HA și a sării acestuia NaA, concentrația ionilor de hidrogen este :

$$[H^+] = \frac{[HA]\,K_a}{[A^-]} \tag{299}$$

Concentrația de echilibru a ionilor A^- poate fi egală cu concentrația inițială a sării $[A^-] = c_{NaA}$ deci :

$$[H^+] = \frac{c_{HA} K_a}{c_{NaA}} \tag{300}$$

și

$$pH = -\lg c_{HA} + \lg c_{NaA} - \lg K_a \tag{301}$$

În soluția unei baze slabe BOH și a sării acesteia BA concentrația ionilor $[OH^-]$ este :

$$[OH^-] = \frac{[BOH]\, K_b}{[B^+]}$$

și deoarece

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{OH^-}, \quad [B^+] = c_{AB} \quad \text{și} \quad [BOH] \approx c_{BOH},$$

rezultă :

$$[H^+] = \frac{c_{AB} \cdot P_{H_2O}}{c_{BOH} \cdot K_b} \tag{302}$$

sau :

$$pH = 14 - \lg c_{AB} + \lg c_{BOH} + \lg K_b \tag{303}$$

Deci în soluțiile amestecurilor tampon, concentrația ionilor de hidrogen nu depinde de diluție ci numai de raportul dintre concentrațiile acidului slab și ale sării acestuia sau ale bazei slabe și ale sării acesteia.

Într-un amestec tampon ce conține un acid slab și sarea sa, pH-ul nu depinde practic de temperatură, pe cînd într-o soluție tampon, formată dintr-o bază slabă și sarea ei, variază în mod apreciabil cu temperatura, întrucît P_{H_2O} variază cu temperatura. Alegerea amestecului tampon este în corelație cu domeniul de pH care trebuie tamponat și cu sistemul care trebuie tamponat. Componenții soluției tampon pot interveni în reacții și pot perturba procesele studiate. În tabelul 211 sînt date cîteva sisteme tampon (S. P. L. Sörensen, L. Michaelis).

Tabelul 211. **Sisteme tampon. Variația pH-ului cu raportul componenților**

Raportul amestecului	NH_4Cl / NH_4OH		NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4		CH_3COOH / CH_3COONa	
	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
1/16	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7	$1 \cdot 10^{-8}$	8,0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
1/4	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3	$5 \cdot 10^{-6}$	5,3
1/1	$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,5	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
4/1	$1,3 \cdot 10^{-9}$	8,9	$8 \cdot 10^{-7}$	6,1	$7,4 \cdot 10^{-5}$	4,1
16/1	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3	$3 \cdot 10^{-6}$	5,5	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,5

Electroliţi amfoteri. Se numesc substanţe amfotere acelea care sînt capabile să manifeste atît o funcţie acidă, cît şi una bazică. Apa, alcoolul, unii hidroxizi şi alte substanţe amfiprotice sînt amfoliţi. De pildă acidul aminoacetic NH_2CH_2COOH există ca atare în soluţie. Acidul aminoacetic mai există şi sub forma unei săruri interne datorită migrării ionului H^+ de la carboxil la grupa amină $^+NH_3CH_2COO^-$. Astfel de substanţe care conţin în molecula lor o grupă acidă şi una bazică se numesc amfoliţi. Acest tip de substanţe a fost studiat de G. Bredig (1894), N. Bjerrum (1923), L. Michaelis (1922) şi alţii, şi numite amfoliţi, amfiioni, ioni dipolari (zwitterions) etc.

Existenţa electroliţilor amfoteri este pusă în evidenţă de studiul constantelor lor de disociere, diferite reacţii, puncte de topire ridicate, solubilitate mică în dizolvanţi nepolari, constantă dielectrică mare, studii cu raze X în cristale.

Un astfel de amfolit este acidul arsenos care se disociază astfel:

$$As\,(OH_3) \rightleftarrows As\,(OH)_2O^- + H^+ \tag{304}$$

$$As\,(OH)_3 \rightleftarrows As\,(OH)_2^+ + HO^- \tag{305}$$

Disocierea amfoteră poate fi cuprinsă într-o singură reacţie:

$$As^{3+} + 3\,HO^- \rightleftarrows As\,(OH)_3 \rightleftarrows AsO_3^{3-} + 3\,H^+ \tag{306}$$

În soluţie acidă $pH < 4$ predomină cationi $As(OH)_2^+$, $As(OH)^{2+}$ sau As^{3+} pe cînd în soluţie bazică cu $pH > 5$ se găsesc anioni $As(OH)_2O^-$, $As\,(OH)O_2^{2-}$ sau AsO_3^{3-}.

Concentraţia ionilor de hidrogen la care concentraţia ionilor pozitivi este egală cu cea a ionilor negativi se numeşte punctul izoelectric al amfolitului respectiv (L. Michaelis 1910). Pentru acidul arsenos acesta este la $pH = 4{,}6$.

Legea acţiunii maselor a fost aplicată la aceşti electroliţi de G. Bredig (1899) şi apoi de Walker (1904—1905). Punctul izoelectric al acidului arsenos poate fi calculat din constantele de ionizare ale celor două echilibre:

$$K_a = \frac{[As(OH)_2O^-]\,[H^+]}{[As\,(OH)_3]} \tag{307}$$

de unde:

$$[H^+] = \frac{K_a\,[As(OH)_3]}{[As(OH)_2O^-]} \tag{308}$$

$$K_b = \frac{As(OH)_2^+]\,[HO^-]}{[As(OH)_3]}, \tag{309}$$

de unde

$$[HO^-] = \frac{K_b[As(OH)_3]}{[As(OH)_2^+]} \tag{310}$$

Ținînd seama de produsul ionic al apei și înlocuind în relația (310) se obține :

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}\,[As(OH)_2^+]}{K_b\,[As(OH)_3]} \tag{311}$$

Înmulțind relația (308) cu (311) și ținînd seama că la punctul izoelectric (pI) există relația $[As(OH)_2^+] = [As(OH)_2O^-]$, se obține pentru $[H^+]$:

$$[H^+]^2 = \frac{K_a P_{H_2O}}{K_b} \tag{312}$$

sau

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a P_{H_2O}}{K_b}} \tag{313}$$

și logaritmînd se obține :

$$pI = pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b \tag{314}$$

În cazul acidului arsenos cu $K_a = 6.10^{-10}$ și $K_b = 1.10^{-14}$, punctul izoelectric este : $[H^+] = 2{,}4.10^{-5}$ sau $pH = 4{,}61$.

Mulți amfoliți au o slabă acțiune tampon în regiunea punctului izoelectric așa încît acesta nu se poate determina prin titrare cu un acid tare sau cu o bază tare, pe lîngă faptul că unii dintre ei sînt și greu solubili.

Pentru amfoliți ușor solubili L. Michaelis (1910) a determinat punctul izoelectric observînd variația pH-ului unei soluții tampon la adaos de amfolit. La punctul izoelectric pH-ul soluției tampon nu mai variază. De asemenea solubilitatea unui amfolit la punctul izoelectric este minimă. Adăugînd cantități egale de amfolit la o serie de soluții tampon cu diferite pH-uri și observînd viteza de cristalizare, L. Michaelis și H. Davidson (1910) au putut observa pentru amfoliții puțin solubili, pH-ul la care viteza de cristalizare este maximă și deci solubilitatea minimă. La punctul izoelectric are loc reacția :

$$As(OH)_2^+ + As(OH)_2O^- = As_2O_3 + 2H_2O \tag{315}$$

Într-un cîmp electric anionii unui amfolit migrează spre anod, iar cationii spre catod. Deci electrolizînd soluția unui amfolit la pH-uri mai mici decît cel care corespunde punctului izoelectric, amfolitul migrează spre catod și la pH-uri mai mari acesta migrează spre anod. La punctul izoelectric nu are loc migrarea electrolitică și conductibilitatea elec-

trică a soluţiei este minimă. Şi alte proprietăţi, în afară de conductibilitate, solubilitate, ca de exemplu viscozitatea au valori extreme la punctul izoelectric.

În ceea ce priveşte reacţiile (304) şi (305) W. Ostwald a ridicat primele obiecţii. În primul rînd s-a observat că sărurile acizilor amfoliţi ca de exemplu $K_2SnO_3 . 3H_2O$, $K_2ZnO_2 . 2H_2O$ cristalizează cu un anumit număr de molecule de apă. A. Miolati şi I. Bellucci (1903—1908) au preparat, de exemplu prin hidroliză progresivă toţi hidroxi-cloroplatinaţii de potasiu de la hexacloroplatinatul de potasiu. Ultimul termen $K_2[Pt(OH)_6]$ este echivalent ca formulă cu $K_2PtO_3 . 3H_2O$. La fel se poate formula $K_2SnO_3 . 3H_2O$ ca $K_2[Sn(OH)_6]$. P. Pfeiffer (1908—1934) a propus să se scrie aceşti compuşi amfoteri respectînd integritatea hidroxidului. P. Jucaitis (1934) a scris o serie de compuşi amfoteri în sensul teoriei lui A. Werner (de exemplu $K_2[Sn(OH)_6]$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_6]$, $K_2\ [Cu(OH)_4]$. H. Brintzinger, prin viteză de dializă, a regăsit aceşti ioni. În acest sens caracterul amfoter trebuie reprezentat prin echilibrul :

$$M^{n+} + (n + n')\ (HO^-) \rightleftarrows [M(OH)_{n+n'}]^{-n'} \tag{316}$$

care este deplasat într-un sens sau altul de concentraţia ionilor de hidrogen. Electroliţii amfoteri organici prezintă mare importanţă. În aminoacizi ($H_2N - CH_2 - COOH$ glicocolul) şi aminofenoli funcţiunea bazică şi acidă se găseşte în două puncte diferite ale moleculei.

Caracterul amfoter al unor combinaţii poate fi extins şi în soluţii neapoase. Astfel, un sulfit de aluminiu se dizolvă în exces de sulfit organic, ca şi hidroxidul de aluminiu în hidroxid de potasiu :

$$Al_2(SO_3)_3 + 3\ [N(CH_3)_4]_2\ SO_3 = 2\ [N(CH_3)_4]_3 \cdot [Al(SO_3)_3] \tag{317}$$

$$Al(OH)_3 + 3KOH = K_3\ [Al(OH)_6] \tag{318}$$

Sulfitul de aluminiu se dizolvă în diclorură de tionil, ca şi hidroxidul de aluminiu în acid clorhidric :

$$Al_2(SO_3)_3 + 3Cl_2SO = 2AlCl_3 + 6SO_2 \tag{319}$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O \tag{320}$$

Aceste reacţii se petrec primele în dioxid de sulf şi ultimile în apă. Amidurile şi imidurile au un caracter amfoter. Ele se dizolvă în amiduri alcaline, ca şi unii hidroxizi alcalini în soluţie apoasă :

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = Zn(OK)_2 + 2H_2O \rightarrow K_2\ [Zn(OH_4)] \tag{321}$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2 + 2NH_3 \rightarrow K_2\ [Zn(NH_2)_4] \tag{322}$$

Apa şi amoniacul rămîn asociate la compusul salin rezultat.

22

CINETICA CHIMICĂ

Studiul vitezei reacțiilor chimice este una dintre problemele de mare interes practic și teoretic. T. Bergman (1775) a făcut primele observații asupra rolului unui exces de reactant în deplasarea echilibrului. C. L. Berthollet (1799) a arătat cu claritate rolul masei în desfășurarea reacțiilor chimice. A. W. Williamson (1850) a susținut ideia că reacțiile chimice tind spre un echilibru dinamic. Prima lucrare de cinetică propriu-zisă aparține lui L. Wilhelmy (1850) care a studiat reacția de inversie a zaharozei în prezența unui acid. J. H. van't Hoff (1884) a studiat cinetica chimică într-o manieră mai aprofundată. Elucidarea proceselor elementare s-a făcut studiind fie reacțiile între gaze, fie reacțiile eterogene cu ajutorul catalizatorilor (M. Bodenstein, C. N. Hinshelwood, I. Langmuir, A. Mittasch, H. J. Taylor etc.). S. Arrhenius (1887) a introdus noțiunea de viteză specifică de reacție.

A început să se măsoare viteza unor reacții (W. Ostwald — 1888, J. H. van 't Hoff — 1884). S-au dedus expresii ale vitezei de reacție pentru reacții opuse (T. M. Lowry — 1899), reacții consecutive (J. Meyer-1909). S-a descoperit că unele reacții au o perioadă de inducție (A. W. Cruickshank 1801, J. Dalton —1811, J. W. Draper —1843, R. Bunsen, H. E. Roscoe—1855).

Mecanismele unor reații s-au explicat prin reacții în lanț (M. Bodenstein — 1916, W. Nernst—1918). S-a studiat cinetica și mecanismul exploziilor (N. Semenoff — 1927, C. N. Hinshelwood — 1928), al reacțiilor prin radicali liberi (F. O. Rice, Herzfeld — 1934). Relația între temperatură și viteza de reacție a fost explicată de către S. Arrhenius (1889) și J. H. van't Hoff (1884). S-a dezvoltat teoria ciocnirilor în corelație cu vitezele de reacție (W. C. Mc Lewis — 1918, C. N. Hinshelwood — 1923). Energia de activare (S. Arrhenius) s-a calculat teoretic (F. London—1929, H. Eyring, M. Polanyi — 1931). S-a dezvoltat apoi teoria vitezelor absolute de reacție (M. Polanyi — 1935, H. Eyring — 1935).

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezei reacțiilor chimice, cu factorii de care depinde aceasta și cu explicarea vitezei de reacție cu ajutorul mecanismelor de reacție.

Termodinamica se ocupă de starea de echilibru a unui sistem chimic, de modul cum acesta este funcție de temperatură, presiune și concentrațiile componenților. Ea arată dacă sistemul poate evolua spontan spre o altă stare. O stare de echilibru termodinamic poate fi tratată pe baza cineticii ca două procese opuse.

Viteza reacțiilor nu poate fi înțeleasă numai pe baza unor considerații termodinamice. Deci cinetica relevă un aspect mai profund al reacțiilor chimice. Reacțiile ionice se petrec practic instantaneu în soluție. În acest caz cunoașterea aspectului lor termodinamic este preocuparea esențială. În general, reacțiile între moleculele covalente, care sînt posibile termodinamic decurg cu viteză mică. Este necesar să se cunoască viteza lor și modul în care diferiți alți factori pot influența viteza reacției.

Reacția unui amestec de oxigen și hidrogen deși posibilă termodinamic, la temperatura camerei nu are loc, pe cînd la 500—600°C reacția începe cu o viteză lentă pentru ca la temperaturi mai înalte să se producă cu explozie.

Cinetica chimică și termodinamica sînt teorii mai detaliate ale dinamicii statistice și ale teoriei cinetice care explică fenomenele microscopice în termenii structurii atomice și moleculare. În ultimul timp se face efortul ca să se apropie cinetica de termodinamică combinată cu metodele mecanicii statistice. În acest sens, se tratează viteza de reacție ca un echilibru între moleculele cu energie medie și cele cu energie suplimentară (activate), care pot reacționa sau între moleculele în stare inițială și cele în stare de tranziție sau în formă de complex activ. În acest caz rămîne totuși problema calculării vitezei de reacție a complexului activ. Se pare că numai mecanica cuantică oferă un răspuns complet care apelează la calculul nivelelor energetice implicate în reacție (N. B. Slater — 1948).

Cinetica chimică oferă cea mai generală metodă pentru determinarea mecanismului de reacție. Rezultatele cineticii chimice și alte metode oferă fapte. Mecanismul de reacție este un model teoretic pentru a explica faptele. Mecanismul de reacție nu poate fi prezis, în general. Reacții aparent asemănătoare se desfășoară după mecanisme diferite. O dată imaginat un mecanism, nu există siguranța că acesta este unic.

Cinetica chimică folosește metode complexe. Se iau în considerare produșii de reacție, se detectează produșii intermediari, se folosesc izotopi, se ia în considerare stereochimia compușilor inițiali și finali, se fac cercetări de exemplu în ce privește efectul substituenților, al schimbării dizolvanților, tăria ionică etc., în corelație cu mecanismele de reacție.

Nu există o corelație directă între viteza de reacție și energia liberă de reacție. Astfel, energia liberă a reacției:

$$2\,NO+O_2=2\,NO_2 \quad \Delta G^\circ=-15{,}4 \text{ kcal/mol} \tag{1}$$

este mai mică în valoare absolută decît a reacției:

$$2\,H_2+O_2=2\,H_2O \quad \Delta G^\circ=-56{,}7 \text{ kcal/mol} \tag{2}$$

Deşi s-ar părea că reacţia a doua este mult mai rapidă decît prima, totuşi măsurătorile de viteză de reacţie arată contrariul, ceea ce demonstrează că moleculele de hidrogen trebuie să fie mult mai inerte decît cele de oxid de azot.

Măsurătorile de viteză de reacţie permit să se determine energia de activare necesară învingerii inerţiei moleculelor. Termodinamica răspunde numai la întrebarea dacă procesul respectiv este posibil cînd nu i se opune o rezistenţă. Datorită inerţiei moleculelor, combustibilii, alimentele se pot conserva în contact cu oxigenul.

Există reacţii şi procese chimice în care nu iau naştere cei mai stabili compuşi din punct de vedere termodinamic, ci alţii labili, metastabili. Uneori, aceştia sînt destul de rezistenţi spre a exista un timp oarecare şi a participa la alte reacţii.

Cu intervenţia unei energii exterioare se pot realiza şi procese care nu decurg fără o energie de activare (asimilarea dioxidului de carbon în plante sub acţiunea luminii). Toate aceste procese sînt studiate de cinetica chimică. Dacă procesele chimice ar fi foarte rapide, viaţa pe pămînt nu ar fi posibilă.

CINETICA FORMALĂ

Viteza de reacţie. Viteza de reacţie se defineşte ca variaţia concentraţiilor unor substanţe implicate în reacţie în unitatea de timp, cu semnul minus sau plus după cum substanţa este un reactant sau un produs. În cinetica chimică, se admite că viteza de reacţie este proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor şi independentă de compuşii care nu iau parte la reacţie, aceştia putînd fi şi produşii.

Pentru ca o reacţie să se poată produce, este necesar ca atomii şi moleculele să ajungă în sfera de interacţiune reciprocă, să se ciocnească. În condiţii favorabile de ciocnire, cînd electronii unui atom sau molecule ajung în sfera de acţiune a cîmpurilor electrice aparţinînd celorlalte molecule, au loc salturile de electroni, atomii se regrupează şi are loc reacţia chimică. În reacţiile cu viteze finite, înseamnă că numai anumite ciocniri sînt eficace. Posibilitatea şi probabilitatea reacţiei depind de starea moleculelor în momentul ciocnirii, de durata acesteia, de numărul ciocnirilor în unitatea de timp. Numărul de ciocniri ale moleculelor în unitatea de timp este proporţional cu produsul concentraţiilor substanţelor reactante. Pentru o reacţie generală de tipul:

$$aA + bB + \ldots = cC + dD + \ldots \tag{3}$$

viteza de reacţie v s-ar putea defini:

$$v_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \pm\frac{1}{V}\cdot\frac{dn_i}{dt} \tag{4}$$

unde N_i reprezintă numărul de moli transformaţi şi n_i numărul de moli din substanţa i existenţi la timpul t.

La volum constant relaţia de mai sus devine:

$$v_i = \pm \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

Aceată viteză de reacţie depinde de indicele stoechiometric al componentului i din reacţia chimică. Vitezele respective iau valori al căror raport este egal cu raportul dintre coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei chimice.

O variabilă de reacţie independentă de numărul de moli este avansarea reacţiei X definită ca raportul între numărul de moli transformaţi N_i din substanţa i şi coeficientul stoechiometric ν_i din ecuaţia chimică:

$$X = \frac{N_i}{\nu_i} \tag{6}$$

Valoarea lui X este aceeaşi pentru toţi reactanţii. Viteza de reacţie v exprimată cu ajutorul gradului de avansare a reacţiei este unică pentru toate componentele:

$$v = \frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} \tag{7}$$

Variabila de conversie $x = \frac{X}{V}$ exprimă avansarea reacţiei prin concentraţia transformată, raportată la coeficientul stoechiometric din reacţia chimică.

Pentru reacţia (3) viteza de reacţie exprimată prin variabila de conversie se scrie:

$$\frac{1}{a}\left(-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{1}{b}\left(-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\right) = \cdots = \frac{1}{c}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{1}{d}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{D}]}{\mathrm{d}t}\right) \tag{8}$$

Viteza de reacţie poate fi reprezentată prin derivata descreşterii concentraţiei oricăruia din reactanţi, sau prin derivata creşterii concentraţiei oricărui produs, în raport cu timpul. Se măsoară concentraţiile la diferite momente destul de apropiate şi se face o integrare între momentul $t = 0$ şi t.

$$c_0 - c = \int_0^t v\,\mathrm{d}t \tag{9}$$

Curba $c - t$ are în orice punct o tangentă, care reprezintă viteza v la momentul respectiv,

Ca variabilă de reacţie, se mai poate lua de exemplu presiunea (pentru reacţii între gaze), rotaţia optică (pentru reacţii de racemizare, inversie, mutarotaţie), fracţia molară, numărul de moli etc.

Există două criterii de clasificare a reacţiilor chimice din punct de vedere cinetic: criteriul ordinului de reacţie şi criteriul molecularităţii.

Ordinul de reacţie. Pentru reacţia (3) viteza de reacţie se scrie:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,[A]^a\,[B]^b \ldots \tag{10}$$

În expresia (10), $a + b + \ldots = n$ se numeşte ordinul reacţiei (3) iar a este ordinul reacţiei în raport cu componentul A, b este ordinul reacţiei în raport cu componentul B etc. Pentru o reacţie cu un singur reactant, de exemplu o reacţie de descompunere:

$$A \rightarrow \text{Produşi} \tag{11}$$

viteza de reacţie se scrie:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1'[A] \tag{12}$$

Se numesc reacţii de ordinul I, acelea a căror formă a ecuaţiei cinetice este de tipul (10). Atunci cînd reacţionează două substanţe pentru a da unul sau mai mulţi produşi:

$$A + B \rightarrow \text{Produşi} \tag{13}$$

ecuaţia cinetică se scrie:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \tag{14}$$

Se numeşte reacţie de ordinul II aceea a cărei viteză poate fi reprezentată de o ecuaţie cinetică de tipul (14). Pentru reacţiile de ordinul III suma exponenţilor din expresia ecuaţiei cinetice este trei. Se cunosc puţine reacţii de ordinul III iar reacţiile de ordin superior sînt foarte puţin probabile.

Constanta k din reacţiile (10), (12), (14) se numeşte viteză specifică de reacţie (S. Arrhenius — 1887). Dimensiunile ei sînt $[\text{conc}]^{1-n}\,t^{-1}$, adică ea reprezintă viteza efectivă $\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ împărţită la concentraţie sau produsul concentraţiilor în orice moment. Constanta vitezei de reacţie are dimensiunile inverse timpului şi este numeric egală cu viteza de reacţie cînd toate concentraţiile substanţelor iniţiale sînt egale cu unitatea. Constanta de viteză depinde în general de temperatură, de mediul de reacţie şi este o proprietate caracteristică fiecărei reacţii.

Ordinul reacţiei poate fi fracţionar, negativ sau zero, ceea ce reflectă complexitatea mecanismelor de reacţie. Nu există o relaţie între ecuaţia stoechiometrică şi ecuaţiile de viteză. Stabilirea ordinului reacţiei dă

indicații asupra mecanismelor de reacție, permite calculul concentrațiilor optime, a timpului de reacție și proiectarea instalațiilor industriale.

Molecularitatea reacțiilor. Al doilea criteriu de clasificare a reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic este molecularitatea reacției. Acest criteriu, pornește de la numărul de particule reactante (molecule, atomi sau ioni) care se ciocnesc simultan și realizează reacția. Molecularitatea este un concept teoretic pe cînd ordinul reacției este empiric.

Se numesc unimoleculare, reacțiile în care o specie de molecule se transformă spontan în una, două sau mai multe specii de molecule conform reacției:

$$A \rightarrow B + C + D + \ldots \tag{15}$$

Se numesc bimoleculare reacțiile în care două molecule se transformă în una, două sau mai multe specii de molecule. Procesul se poate reprezenta astfel:

$$A + B \rightarrow C + D + \ldots \tag{16}$$

Se numesc trimoleculare, reacțiile în care trei molecule de același fel sau diferite sînt necesare la ciocnirea simultană pentru ca reacția să se producă. Procesul se poate reprezenta astfel:

$$A + B + C \rightarrow D + E + \ldots \tag{17}$$

Noțiunea de molecularitate și ordinul de reacție reflectă procesele elementare prin care au loc reacțiile chimice. O reacție chimică, stoechiometric simplă, poate decurge printr-o serie de procese elementare succesive, astfel încît produșii unei etape să fie reactanții etapei următoare. Ordinul de reacție rezultă din combinarea ordinelor de reacție ale proceselor elementare. Pe de altă parte, trebuie luată în considerare viteza proceselor elementare intermediare. Unele procese elementare rapide nici nu se reflectă în ecuația cineticii chimice. Reacțiile elementare cu viteză mică sînt singurele a căror viteză se poate măsura. Se zice că aceste reacții elementare cu viteză mică sînt determinante de viteză. Cînd există o singură reacție elementară cu viteză mult mai mică decît a celorlalte, ecuația cinetică a reacției întregului proces apare de ordinul cinetic simplu I, II sau III. Cînd există două procese elementare, ale unei succesiuni de reacții elementare cu viteze mai mici dar de același ordin de mărime, deci determinante de viteză, ecuația cinetică devine mai complicată, ordinul de reacție devine fracționar.

Adesea reacțiile de ordinul II nu decurg prin ciocniri bimoleculare, cele de ordinul III nu decurg prin ciocniri trimoleculare. Avînd în vedere reacțiile elementare, este mult mai indicat să se atribuie termenii unimolecular, bimolecular, trimolecular etc. acestor procese elementare.

Mecanismul trebuie stabilit de la caz la caz și se acceptă acel mecanism propus care este în acord cu toți factorii cunoscuți. Se acceptă

acele mecanisme care prevăd produşii de reacţie şi condiţiile optime de reacţie.

Complexitatea reacţiilor chimice. Cînd o reacţie are loc prin mai multe procese simultane, fiecăruia i se aplică cinetica chimică independent de celelalte.

Reacţiile în care una sau mai multe substanţe iniţiale pot reacţiona simultan în diferite direcţii se numesc reacţii paralele. Astfel, la temperaturi moderate, cloratul de potasiu se descompune paralel în clorură de potasiu şi oxigen sau în perclorat de potasiu şi clorură de potasiu:

$$4KClO_3 \rightarrow 4KCl + 6O_2 \qquad (18)$$
$$\searrow 3KClO_4 + KCl$$

Reacţiile în care apar produşi intermediari care reacţionează spre a da alţi produşi se numesc reacţii consecutive. Saponificarea esterului etilic al acidului oxalic este un exemplu de reacţie succesivă:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH; \qquad (19)$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH \qquad (20)$$

Cînd dintre două reacţii de tipul următor:

$$A + B \rightarrow M \qquad (21)$$

$$A + C \rightarrow N \qquad (22)$$

prima decurge simultan cu a doua, adică este indusă de a doua ele se numesc reacţii conjugate. În acest caz, C se numeşte inductorul primei reacţii. Acidul iodhidric se oxidează numai în prezenţa sulfatului de fier (II) cu apă oxigenată, pe cînd oxidarea sulfatului de fier (II) decurge şi în absenţa acidului iodhidric:

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O; \qquad (23)$$

$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (24)$$

Apa oxigenată se numeşte actor, acidul iodhidric acceptor şi sulfatul de fier (II) inductor. Reacţia de oxidare a acidului iodhidric este indusă de a doua. Reacţiile opuse sînt alt gen de reacţii complexe.

Reacţiile în fază omogenă şi în fază eterogenă se deosebesc din punct de vedere cinetic. Reacţia în sistem omogen are loc concomitent în toată faza cu aceeaşi viteză. În cazul reacţiilor eterogene ea are loc numai la suprafaţa de separaţie (de contact) a fazelor şi depinde în primul rînd de viteza de difuziune a reactanţilor spre interfeţe şi de viteza de difuziune a

produşilor de la interfeţe. Reacţiile între gaze în mod obişnuit au loc numai în stratul adsorbit pe peretele vasului — sînt reacţii de perete (I. L a n g m u i r -1916), care este un catalizator nespecific. Cercetarea reacţiilor între gaze pe suprafaţa solidelor a dus la descoperirea unor ordine de reacţii fracţionare sau zero. Numai puţine reacţii în fază gazoasă decurg printr-un singur proces elementar. Reacţiile omogene în fază lichidă au în general o cinetică mai simplă decît reacţiile omogene în fază gazoasă, deşi mecanismul lor este probabil mai complicat din cauza intervenţiei dizolvantului sau a altor electroliţi. O cinetică specială o au reacţiile înlănţuite, dintre care unele sînt de mare interes practic (prepararea HCl, arderile, exploziile etc.).

Reacţii de ordinul I. Viteza de reacţie, prin definiţie, este direct proporţională cu concentraţia substanţei reactante : —

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \qquad (25)$$

semnul minus însemnînd viteza de dispariţie. Notînd cu a cantitatea iniţială de reactant A în mol la un volum dat şi cu x cantitatea reacţionată la un moment t, concentraţia rămasă nereacţionată la momentul t este $a - x$. Înlocuind în relaţia (25) se obţine :

$$-\frac{d\,(a - x)}{dt} = k_1\,(a-x) \text{ sau } \frac{dx}{dt} = k_1\,(a - x) \qquad (26)$$

Pentru integrarea relaţiei (26) se separă variabilele şi se integrează ştiind că la $t = 0$, $x = 0$ şi la $t = t$, $a = x$. Se obţine :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a - x} \qquad (27)$$

Dacă se introduce valoarea lui a şi $a-x$ la orice moment t în relaţia (27) şi valoarea lui k_1 rămîne constantă, atunci reacţia este de ordinul întîi. Integrînd relaţia (25) (L. W i l h e l m y — 1850) :

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt \qquad (28)$$

se obţine :

$$\ln c = k_1 t + B \qquad (29)$$

Notînd cu c_0 concentraţia iniţială ($t = 0$, $x = 0$) se determină constanta de integrare, $B = \ln c_0$ şi se obţine :

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t \text{ sau } c = c_0\, e^{-k_1 t} \qquad (30)$$

Deoarece, $\frac{a}{(a-x)}$ în relaţia (27), este raportul unor concentraţii independent de unităţile alese, se pot introduce în locul concentraţiilor şi alte mărimi proporţionale cu acestea : presiuni parţiale, centimetri cubi de soluţie la titrarea unuia din reactanţi, variaţia volumului soluţiei măsurată dilatometric, intensitatea unei linii spectrale, indicele de refracţie sau rotaţia optică pentru reactanţi optic activi. Concentraţia se poate exprima în moli la litru, moli pe centimetru cub sau echivalenţi. Dimensiunea constantei de viteză a reacţiilor de ordinul întîi este inversa timpului $[k_1] = [t^{-1}]$. Întrucît expresia ecuaţiei cineticii reacţiilor de ordinul întîi conţine numai raportul concentraţiilor, înseamnă că în aceleaşi intervale de timp, reacţionează aceeaşi fracţiune din cantitatea de substanţă iniţială. Perioada de înjumătăţire $t_{1/2}$ este egală cu intervalul de timp în decursul căruia reacţionează jumătate din substanţa luată, adică $c = \frac{c_0}{2}$ şi deci se poate scrie :

$$t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k_1} \lg 2 = \frac{0{,}6932}{k_1} \qquad (31)$$

Timpul de înjumătăţire pentru reacţiile de ordinul întîi este independent de concentraţia iniţială.

Reacţii de ordinul I în faza gazoasă. F. Daniels şi E. H. Johnston (1921) au descoperit că descompunerea termică în fază omogenă a pentaoxidului de diazot este o reacţie de ordinul I.
Descompunerea termică a pentaoxidului de diazot are loc după reacţia :

$$2\ N_2O_5 \xrightarrow{\text{încet}} 2\ N_2O_4 + O_2 \qquad (32)$$

Reacţia aceasta este însoţită de disocierea reversibilă a tetraoxidului de diazot :

$$N_2O_4 \underset{}{\overset{\text{repede}}{\rightleftarrows}} 2\ NO_2 \qquad (33)$$

Prin urmare este vorba de două reacţii consecutive. Fiindcă prima reacţie este mult mai lentă decît a doua, reacţia determinantă de viteză este reacţia întîi. I. K. Hunt şi F. Daniels (1925) pentru determinarea vitezei de descompunere a pentaoxidului de diazot, au trecut un curent de azot uscat printr-un fluometru. Azotul antrenează gazele rezultate din descompunerea pentaoxidului de diazot solid, care se găseşte într-un vas şi le trece într-un tub încălzit la temperatura dorită. Gazele care rezultă se trec printr-un tub de absorbţie cu hidroxid de potasiu. Din cantitatea de alcalii neutralizată se calculează cantitatea de pentaoxid de diazot descompusă. Din cea de azotit format se calculează cantitatea de dioxid de

azot şi tetraoxid de diazot. Într-o experienţă s-a măsurat că din 0,00319 mol N_2O_5 s-au descompus la 45°C, 0,000126 mol. În timpul experienţei au trecut prin aparat, timp de 32 min, 1140 ml azot măsuraţi la 21°C şi 757 mm Hg. În camera de reacţie acesta s-a dilatat la 1194 ml şi cum N_2O_5 vaporizat are volumul de 83,5 ml calculat pentru 0,00319 mol la 45°C şi 757 mm Hg, volumul total de gaz a fost 1277,5 ml. Viteza pe minut a fost 39,9 ml şi fiindcă volumul vasului de reacţie a fost 60,55 ml, fiecare mol a rămas în cameră $\frac{60,55}{39,9} = 1,517$ min. Urmează că $a = 0,00319$, $x = 0,000126$ şi $t = 1,517 \cdot 60 = 91$ s. Deci se poate scrie:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{91} \lg \frac{0,00319}{0,003064} = 4,5.10^{-4}\ s^{-1}$$

Faptul că mai multe experienţe executate la aceeaşi temperatură cu cantităţi diferite şi la intervale de timp diferite dau o valoare apropiată pentru constantă este o dovadă că reacţia este de ordinul I.

O altă metodă constă în măsurarea manometrică a creşterii presiunii într-un vas de volum constant, la temperatura de cercetare. Presiunea este determinată de starea echilibrului celor două reacţii (descompunerea pentaoxidului şi tetraoxidului de diazot). Echilibrul disocierii tetraoxidului de azot este cunoscut şi se poate calcula creşterea de presiune datorită acestuia (tabelul 212). Calculul constantei k_1 de viteză se face cu ecuaţia următoare:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_0}{p} \qquad (34)$$

unde p_0 este presiunea iniţială a pentaoxidului de diazot iar p este presiunea corectată la timpul t. Valoarea medie este $k_{1\,mediu} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ (F. Daniels şi E. H. Johnston) (tabelul 212).

Tabelul 212. **Descompunerea N_2O_5 la 35 °C**

Timpul s	p, atm	$\lg p + 1$	k_1, $s^{-1} \cdot 10^{-4}$
0	0,376 = p_0	0,575	—
1 200	0,320	0,505	1,34
2400	0,273	0,436	1,33
3600	0,232	0,365	1,31
4800	0,200	0,301	1,31
6000	0,170	0,230	1,32
7200	0,146	0,164	1,31
8400	0,124	0,093	1,32

A treia metodă este o metodă grafică. Relaţia (34) se poate lineariza:

$$\lg p = \lg p_0 - \frac{k_1}{2,303}\, t \qquad (35)$$

Se observă că panta acestei drepte este:

$$\mathrm{tg}\alpha = -\frac{k_1}{2,303} \qquad (36)$$

Dacă se înscriu într-o diagramă (fig. 344) $\lg p + 1$ şi t,s, cu datele din tabelul 226 se obţine o linie dreaptă a cărei pantă este : $-\frac{a}{b} = -0{,}573 \cdot 10^{-4}$.

Din relaţia $-0{,}573 \cdot 10^{-4} = \frac{k_1}{2{,}303}$ se obţine $k_1 = 1{,}32 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$. Deci obţinerea unei linii drepte este un test pentru o reacţie de ordinul întîi.

H. Eyring şi F. Daniels (1930) au cercetat descompunerea pentaoxidului de diazot în: brom, tetraclorură de carbon, cloroform etc. dovedind că este vorba de aceeaşi cinetică.

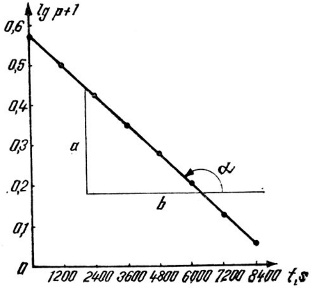


Fig. 344

Descompunerea catalitică a apei oxigenate. Apa oxigenată se descompune pe platina fin divizată după reacţia :

$$H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Această reacţie eterogenă este de ordinul întîi. Enzima numită catalază determină o descompunere catalitică a apei oxigenate tot de ordinul întîi.

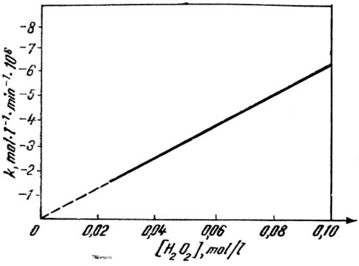


Fig. 345

Apa oxigenată se descompune în mediu omogen în soluţia neutră în prezenţa ionilor de iodură. Procesul esenţial care determină viteza de reacţie implică numai o moleculă de apă oxigenată :

$$H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^- \quad (37)$$

deoarece ionii IO^- se transformă în ioni de iod. Cinetica descompunerii apei oxigenate în prezenţa ionilor de iodură este de ordinul întîi.

Datele experimentale pentru descompunerea apei oxigenate se observă din fig. 345.

Dacă se măsoară cantitatea de oxigen (x) care se dezvoltă din reacţie după anumite intervale de timp şi în momentul cînd reacţia este completă şi se introduc datele în ecuaţia reacţiilor de ordinul întîi se obţine o constantă.

După o cinetică de ordinul întîi are loc descompunerea carbonatului de zinc la 250°C :

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2 \tag{38}$$

Acidul iodhidric se descompune pe platina fin divizată după o cinetică de ordinul întîi :

$$2\,HI = H_2 + I_2 \tag{39}$$

Dezintegrările substanţelor radioactive au loc după o cinetică de ordinul întîi.

Reacţia de substituţie în soluţie apoasă :

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + NH_3 = [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^- \tag{40}$$

este de ordinul întîi în raport cu concentraţia combinaţiei complexe de platină şi este independentă de concentraţia amoniacului.

Reacţia de substituţie izotopică a clorului din ionul complex :

$$[Pt(H_2O)\,Cl_3]^{-1} + Cl^{*-} \rightarrow [Pt(H_2O)\,Cl_2Cl^*]^- + Cl^- \tag{41}$$

este de ordinul întîi în raport cu concentraţia ionului complex.

Reacţii de ordinul II. O reacţie bimoleculară a cărei viteză de reacţie depinde de concentraţia a doi reactanţi corespunde din punct de vedere cinetic reacţiilor de ordinul al doilea. Se admite că cele două molecule care reacţionează sînt identice şi au concentraţia c :

$$2\,A \rightarrow \text{Produşi} \tag{42}$$

Viteza reacţiei se scrie :

$$-\frac{dc}{dt} = k'_{II}\,c^2 \tag{43}$$

Separînd variabilele :

$$-\frac{dc}{c^2} = k'_{II}\,dt \tag{44}$$

şi integrînd se obţine :

$$\frac{1}{c} = k'_{II}\,t + B \tag{45}$$

Constanta de integrare B se determină din condiţiile iniţiale, cunoscînd concentraţia c_0 pentru momentul $t = 0$, deci $B = 1/c_0$. Expresia de mai sus devine :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k'_{II}t \quad \text{sau} \quad \frac{c_0 - c}{c_0\,c} = k'_{II}\,t \tag{46}$$

sau cu $x = c_0 - c$:

$$k'_{II} = \frac{x}{t.c_0(c_0 - x)} \tag{47}$$

Dacă se exprimă constanta de viteză prin cantitățile substanțelor reactante, ținînd seama de relațiile : $c_0 = \frac{a}{v}$ și $x = \frac{X}{v}$ se obține :

$$k'_{II} = \frac{Xv}{ta(a - X)} \text{ sau } k'_{II}/v = k_{II} = \frac{X}{ta\,(a - X)} \tag{48}$$

Același rezultat se putea obține integrînd ecuația :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\,(a - x)^2 \tag{49}$$

unde a și x sînt cantitatea inițială și scăderea ei pînă la momentul t.

Ecuația (49) are aceeași expresie ca și cea care se aplică în cazul în care cele două specii de molecule diferite care reacționează au concentrații egale. Pentru cazul general, cînd reactanții sînt molecule diferite care dau produși conform ecuației stoechiometrice :

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Produși} \tag{50}$$

dacă a și b sînt concentrațiile inițiale respective și x este descreșterea lor după timpul t, viteza reacției se poate scrie astfel :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\,(a-x)\;(b-x) \tag{51}$$

Integrînd între limitele 0 și t, pentru timp și 0 și x pentru scăderea concentrației și trecînd la logaritmi zecimali, se obține :

$$k_{II} = \frac{2{,}303}{t(a - b)}\,\lg\,\frac{b(a - x)}{a\,(b - x)} \tag{52}$$

unde k_{II} este constanta de viteză a reacțiilor de ordinul doi. Dimensiunea constantei de viteză a reacțiilor de ordinul doi este : $[k_{II}] = [\text{conc}^{-1}]$. $[\text{t}^{-1}]$ sau dacă se exprimă concentrația în moli la litru și timpul în secunde, dimensiunea constantei k_{II} este : $\text{l.mol}^{-1}.\ \text{s}^{-1}$. Timpul de înjumătățire pentru relația (52) se obține introducînd în această expresie pentru x valoarea $a/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}a} \tag{53}$$

Aranjînd relaţiile (48) şi (52) sub forma :

$$t = \frac{2,303}{k_{II}\ (a-b)} \lg \frac{b}{a} + \frac{2,303}{k_{II}\ (a-b)} \lg \frac{a-x}{b-x} \tag{54}$$

şi

$$t = \frac{1}{k_{II}\,(a-x)} - \frac{1}{k_{II}\,a} \tag{55}$$

se observă că ele reprezintă o linie dreaptă iar panta acestei drepte este pozitivă : $\frac{2,303}{k_{II}(a-b)}$ şi respectiv $\frac{1}{k_{II}}$. Coordonatele respective sînt t şi lg $\frac{a-x}{b-x}$ pentru prima dreaptă, t şi $\frac{1}{a-x}$ pentru a doua dreaptă. Deci în cazul reacţiilor de ordinul doi se poate folosi pentru calculul constantei valoarea ordonatei la origină, care în ambele cazuri de mai sus este în funcţie de k_{II}.

Alt procedeu pentru a determina constanta k_{II} constă în măsurarea timpului de înjumătăţire şi, în sfîrşit, al treilea procedeu utilizează valorile lui a, b şi x care se introduc în expresia (52).

Reacţiile de ordinul doi în fază gazoasă sînt rare din cauza faptului că procesele respective sînt fie reacţii de perete fie înlănţuite.

Reacţiile de ordinul doi în soluţie sînt mult mai numeroase. Reacţiile în soluţie pot fi studiate măsurînd produşii gazoşi care se dezvoltă sau determinînd analitic variaţia concentraţiei unora (colorimetric, spectrofotometric, conductometric sau dilatometric).

Reacţii opuse. Dintre reacţiile opuse de ordinul doi se tratează disocierea termică a acidului iodhidric care este o reacţie omogenă în fază gazoasă (M. Bodenstein — 1894) :

$$2\ HI \rightleftarrows H_2 + I_2 \tag{56}$$

O astfel de reacţie se poate reprezenta în general :

$$A + B \underset{k'_{II}}{\overset{k_{II}}{\rightleftarrows}} C + D \tag{57}$$

Iniţial substanţele C şi D lipsesc. Pentru substanţele A şi B se admite că au aceeaşi concentraţie iniţială a. La momentul t, se notează această concentraţie cu x. Se obţine :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\ (a-x)^2 - k'_{II}x^2 \tag{58}$$

La echilibrul cu x_e se scrie:

$$k_{II}(a - x_e)^2 = k'_{II}\, x_e^2 \tag{59}$$

Substituind pe k'_{II} din relaţia (58) cu valoarea scoasă din relaţia (59) şi integrînd se obţine:

$$k_{II} = \frac{x_e}{2\,ta(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)} \tag{60}$$

Se cunoaşte x_e din determinările constantei de echilibru. În acest caz x reprezintă fracţiunile de acid iodhidric descompus la timpul t. Se determină x închizînd în baloane de cuarţ, de volum cunoscut, acid iodhidric pur şi încălzit la temperatura dorită după ce au fost sudate în flacără. Se îngheaţă echilibrul şi se analizează chimic conţinutul. La echilibru, x nu mai variază ($x_e = x$). Dacă balonele se umplu cu acid iodhidric gazos la 0°C şi 760 mm Hg, atunci concentraţia iniţială este 1 mol la 22,4 l sau $4{,}46 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Cu aceste valori se determină k_{II}.

Reacţia de formare a acidului iodhidric din elemente a fost studiată de M. Polanyi—1920, K. F. Herzfeld—1922, M. Born şi J. Franck şi Willey — 1927. În acest caz nu se pot umple baloane cu cantităţi de hidrogen şi iod în raport de 1 mol la 1 mol, de aceea ecuaţia cinetică este mai complicată. Trebuie integrată o expresie de tipul:

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}(a - x)(b - x) - k'_{II}(c + x)(d + x) \tag{61}$$

după eliminarea lui k_{II}, ţinînd seama de condiţia de echilibru. Printr-o tehnică experimentală ca mai sus, se poate afla k'_{II}. Constanta de echilibru se poate scrie: $k = \dfrac{k_{II}}{k'_{II}}$ (tabelul 213).

Tabelul 213. **Relaţia între constantele de viteză şi de echilibru pentru formarea acidului iodhidric din elemente**

Temperatura		Constanta de viteză		Constanta de echilibru	
°C	°K	k_{II}	k'_{II}	cinetic	termodinamic
283	556	$3{,}52 \cdot 10^{-7}$	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	$0{,}79 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
393	666	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$	$1{,}41 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
508	781	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	1,34	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$

Se confirmă experimental că este vorba de un echilibru dinamic. Curba *I* (fig. 346) se referă la variația vitezei de reacție de la stînga la dreapta și curba *II* de la dreapta la stînga. În punctul *E*, după timpul t_E, cele două viteze sînt egale, s-a atins echilibrul și viteza nu mai variază.

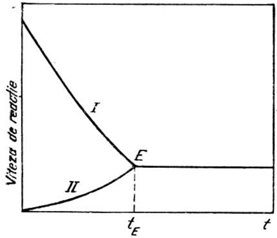


Fig. 346

Reacțiile de substituție a clorului din ionul complex *cis* $[Co\,en_2Cl_2]^+$ cu ionii CH_3O^-, N_3^-, NO_2^- sînt de ordinul doi (Brown și Ingold—1953).

Reacții de ordinul III. Reacțiile de ordinul trei implică participarea a trei molecule la procesul respectiv. Cazul cel mai general poate fi reprezentat astfel:

$$A + B + C \rightarrow \text{Produși} \qquad (62)$$

Dacă concentrațiile inițiale ale reactanților sînt *a*, *b* și *c* și *x* este schimbarea de concentrație, după timpul *t*, se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - x)(b - x)(c - x) \qquad (63)$$

Integrarea ecuației (63) conduce la constanta de viteză:

$$k_{III} = \frac{1}{t} \cdot \frac{(b - c)\ln\dfrac{a - x}{a} + (c - a)\ln\dfrac{b - x}{b} + (a - b)\ln\dfrac{c - x}{c}}{(a - b)(b - c)(c - a)} \qquad (64)$$

Cînd doi din cei trei reactanți au concentrații egale:

$$2\,A + B \rightarrow \text{Produși} \qquad (65)$$

se obține:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - 2\,x)^2(b - x) \qquad (66)$$

Integrînd expresia (66) se obține:

$$k_{III} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a - 2b)^2}\left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)}\right] \qquad (67)$$

În sfîrșit cînd toți cei trei reactanți au concentrații egale:

$$3\,A \rightarrow \text{Produși} \qquad (68)$$

se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - x)^3 \qquad (69)$$

Aceasta se integrează separînd variabilele şi se obţine :

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_{III}\,dt \quad \text{sau} \quad \frac{1}{2(a-x)^2} = k_{III}\,t + B \qquad (70)$$

Constanta B se determină din condiţiile iniţiale, la $t = 0$ şi $x = 0$. Se obţine :

$$B = \frac{1}{2a^2}$$

şi relaţia (70) devine :

$$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = k_{III}\,t \qquad (71)$$

de unde :

$$k_{III} = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \qquad (72)$$

În cazul reacţiilor de ordinul trei, se observă că dimensiunile constantei sînt : $[k_{III}] = [\text{conc}^{-2}].[t^{-1}]$ sau, dacă concentraţia se exprimă în moli la litru şi timpul în secunde, dimensiunile constantei k_{III} devin $l^2 . \text{mol}^{-2} . \text{s}^{-1}$. Timpul de înjumătăţire pentru o reacţie de tipul (68) se obţine introducînd în relaţia (72) condiţia $x = \frac{a}{2}$ cu care se scrie expresia :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_{III}\,a^2} \qquad (73)$$

Reacţiile de ordinul trei implică ciocnirea simultană a trei molecule diferite. Probabilitatea ca trei molecule gazoase diferite să se ciocnească este de circa 1 000 ori mai mică decît probabilitatea unei ciocniri bimoleculare în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. Deci reacţiile trimoleculare sînt mult mai rare.

Oxidarea oxidului de azot. Oxidarea oxidului de azot a fost studiată de M. Bodenstein (1918) şi Lindner (1922) :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (74)$$

Măsurătorile de viteză de reacţie indică ordinul al treilea :

$$-\frac{dx}{dt} = k_{III}\,[NO]^2\,[O_2] \qquad (75)$$

Gazele pure se introduc în recipiente separate, de volum cunoscut, prevăzute cu manometre. La timpul $t = 0$, se introduc într-un tub de reacţie

cantități determinate de gaze (măsurate prin scăderea presiunii în recipiente, cunoscînd și volumul lor). După amestecul gazelor în tubul de reacție cu bilă de porțelan, se citește presiunea din tub cu un manometru cu bromonaftalină. Se fac corecții pentru faptul că dioxidul de azot trece în tetraoxid de diazot în cea mai mare parte și se calculează presiunile parțiale : p_{O_2}, p_{NO} și p_{NO_2}. Cu ajutorul mărimii $u = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ și cu presiunile parțiale instantanee ale gazelor încă prezente, p_{O_2} și p_{NO}, s-a calculat constanta de viteză. Datele la 0,025 atm, 30,08°C și $v = 372{,}4$ cm³ sînt date în tabelul 214. Presiunile la manometrul cu bromonaftalină s-au raportat la o moleculă pentru p_{O_2} și la două molecule pentru p_{NO} și p_{NO_2}.

Tabelul 214. **Viteza de oxidare a NO în funcție de timp pentru 0,025 atm și 30,08 °C**

t min	Δt min	Δp_{NO_2}	$u=\frac{\Delta p}{\Delta t}$	p_{O_2}	p_{NO}	$k_1 = \frac{u}{p_{NO}}$	$k_2 = \frac{u}{p_{O_2}\, p_{NO}}$	$k_3 = \frac{u}{p_{O_2}\,(p_{NO})^2}$
0	—	—	—	124,8	68,9	—	—	—
1	0,5	8,4	16,8	107,6	51,7	$3{,}25 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}80 \cdot 10^{-5}$
3	0,5	2,3	4,6	88,5	32,6	1,41	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	4,90
6	1,0	2,4	2,4	79,0	23,1	1,04	1,3	5,62
13	2,5	1,8	0,72	69,8	13,7	0,53	0,76	5,55
40	13,0	1,6	0,123	61,9	6,0	0,21	0,33	5,50
82	30,0	1,1	0,037	59,2	3,3	0,10	0,19	5,65

Deși datele sînt în acord cu o viteză de reacție de ordinul trei, totuși fenomenele sînt mult mai complicate. O indicație provine din faptul că pe măsură ce temperatura crește, viteza reacțiilor scade.

Un coeficient de temperatură negativ se explică, admițînd că reacția are loc în două etape. Primul proces caracterizat de constanta de echilibru K, se stabilește rapid și se deplasează spre stînga cînd crește temperatura :

$$2\ NO \rightleftarrows (NO)_2 \tag{76}$$

Al doilea proces care se stabilește în mod lent reprezintă reacția determinantă de viteză, a cărei constantă de viteză se notează cu k' și care se reprezintă prin ecuația chimică :

$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \tag{77}$$

Luînd în considerare aceste două stadii se ajunge la o ecuație cinetică de tip (75) :

$$-\frac{dx}{dt} = k'\,K[NO]^2\,[O_2] = k_{III}\,[NO]^2\,[O_2] \tag{78}$$

În consecință, reacția dintre oxidul de azot și oxigen este real bimoleculară, deși cinetic este de ordinul trei. Se menționează că mecanismul acesta a

fost confirmat prin punerea în evidență a compusului intermediar instabil $(NO)_2$. Numărul reacțiilor de ordinul trei în soluție este mult mai mare.

A. von Kiss (1933) a sugerat că reacția:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \rightarrow \text{Produşi} \tag{79}$$

este de ordinul trei. Tot de ordinul trei este reacția între ionii de fier (III) şi ionii de iod în soluție:

$$2\,I^- + Fe^{3+} \rightarrow \text{Produşi} \tag{80}$$

Probabilitatea ca patru molecule să se ciocnească pentru a avea loc o interacțiune simultană este foarte mică şi cu atît mai mică pentru reacții de ordin superior. O reacție cuadrimoleculară în soluție care implică una sau două molecule de dizolvant nu este imposibilă, dar aceste reacții vor fi de un ordin inferior lui patru.

Dacă două procese elementare au viteze de acelaşi ordin de mărime, de pildă una corespunde unei cinetici parțiale de ordinul I, pentru unii reactanți şi alta de ordinul II pentru alți reactanți, ordinele parțiale de reacție pot fi fracționare. Cinetica reacțiilor chimice este foarte complicată deoarece există reacții opuse, din care s-au examinat deja formarea sau descompunerea termică a acidului iodhidric şi a oxidului de azot, reacții consecutive, reacții periodice, reacții în lanț, reacții paralele.

Reacții de ordin fracționar. O reacție „bimoleculară" de ordin fracționar este conversia parahidrogenului în ortohidrogen (A. Farkas - 1930). Timpul de înjumătățire este proporțional cu $\frac{1}{a^{1/2}}$ care implică o reacție de ordinul 1,5. Viteza de conversie satisface o ecuație de ordinul I, însă viteza specifică de reacție k' variază cu presiunea hidrogenului, care nu se schimbă de obicei în cursul unei reacții. Valoarea $\frac{k'}{p_{H_2}^{1/2}}$ este constantă. Această comportare se explică dacă se admite un proces „bimolecular" între un atom de hidrogen produs prin disocierea unei molecule şi o moleculă de parahidrogen:

$$H + p - H_2 = o - H_2 + H \tag{81}$$

pentru care se scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot p_H \cdot p_{p-H_2} \tag{82}$$

Fiindcă există un echilibru între H şi H_2 fie orto, fie para: $H_2 \rightleftarrows 2H$ se obține $p_H^2 = Kp_{H_2}$ care introdusă mai sus devine:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{p-H_2} \tag{83}$$

care corespunde unei cinetici de ordinul 1,5. Cînd presiunea totală a hidrogenului p_{H_2} este dată, viteza este proporţională cu p_{p-H_2} şi reacţia este de ordinul I cu viteza specifică $k' = K_1 p_{H_2}^{1/2}$, cînd presiunea hidrogenului variază $\frac{k'}{p_{H_2}^{1/2}}$ dă valoarea constantei K_1, conform ecuaţiei (83) (tabelul 215).

Tabelul 215. **Viteza de conversie a para-H_2 în orto-H_2 la 650 °C**

p_{H_2} mm Hg	k', s⁻	$k'/p_{H_2}^{1/2}$
50	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$
100	1,53	1,53
200	2,17	1,54
400	3,10	1,55

Reacţii succesive. Reacţiile succesive sînt formate din etape consecutive care, în general, decurg după un ordin simplu. Se admit două procese succesive, ambele de ordinul întîi:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{84}$$

Reacţia se desfăşoară în sensul săgeţilor cu viteze diferite. Notînd cu a concentraţia iniţială a lui A şi cu x_A, x_B, x_C concentraţiile celor trei specii de molecule după timpul t, între aceste mărimi există relaţia:

$$a = x_A + x_B + x_C \tag{85}$$

Viteza de dispariţie a substanţei A poate fi scrisă:

$$-\frac{dx_A}{dt} = k_1 x_A \tag{86}$$

Aceasta se poate integra direct:

$$x_A = a\ e^{-k_1 t} \tag{87}$$

Viteza de formare a produsului final C din B se scrie:

$$\frac{dx_C}{dt} = k_{II}\, x_B \tag{88}$$

Viteza de formare a lui B este egală cu diferenţa între viteza lui de formare din A şi cea de dispariţie în C:

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{dx_A}{dt} - \frac{dx_C}{dt} = k_1 x_A - k_{II}\ x_B \tag{89}$$

Ţinînd seama de relaţiile (87), (88) şi (89) se poate arăta că:

$$x_B = \frac{a k_1}{k_{II} - k_I}\,(e^{-k_I t} - e^{-k_{II} t}) \tag{90}$$

Ţinînd seama de relaţia (85) se poate calcula concentraţia produsului final la timpul t:

$$x_C = \frac{a}{k_{II} - k_I}[1 - k_{II}][e^{-k_I t} + k_1 e^{-k_{II} t}] \tag{91}$$

Luînd concentraţia iniţială a, egală cu unitatea şi făcînd calculele cu constantele de viteză $k_{II} = 2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ şi $k_I = 10^{-3} . s^{-1}$ se poate reprezenta grafic desfăşurarea procesului de mai sus. Produsul intermediar trece printr-un maxim care se atinge la un timp şi la o concentraţie ce se poate calcula derivînd relaţia (77) în raport cu timpul, egalînd cu zero, şi explicitînd timpul sau concentraţia:

$$t_{max} = \frac{\ln k_1/k_{II}}{k_I - k_{II}} \qquad \text{şi} \quad x_{c,max} = a\left(\frac{k_{II}}{k_I}\right)^{\frac{K_{II}}{K_I - K_{II}}} \tag{92}$$

Cînd primul proces este rapid şi al doilea lent $k_I \gg k_{II}$ şi invers. Cînd al doilea proces este rapid şi primul lent $k_I \ll k_{II}$. În primul caz în relaţiile (90) şi (91) se poate neglija k_{II} faţă de k_I şi se obţine:

$$x_B = a\, e^{-K_{II} t} \text{ şi } x_C = a(1 - e^{-K_{II} t}) \tag{93}$$

Aceste relaţii arată că atît viteza de transformare a produsului intermediar cît şi cea de formare a celui final este determinată exclusiv de viteza celui de-al doilea proces lent. În cazul al doilea se obţine:

$$x_B = a\frac{k_I}{k_{II}} e^{-K_I t} \quad \text{şi} \quad x_C = a(1 - e^{-K_I t}) \tag{94}$$

Şi în acest caz, desfăşurarea în timp a reacţiei succesive este determinată de primul proces, care este cel mai lent. Relaţiile (93) şi (94) arată şi raportul dintre concentraţiile produsului iniţial, intermediar şi final.

Un produs intermediar se concentrează în cantitate mare în timpul reacţiei, numai dacă el constituie substanţa iniţială a unui proces lent. Dacă vitezele celor două procese sînt comparabile, analiza desfăşurării lor în timp întîmpină greutăţi.

Există o serie de reacţii care posedă o perioadă de inducţie (A. W. Cruickshank – 1801). Astfel, J. Eggert (1917) a studiat reacţia descoperită de H. Landolt (1886) dintre un sulfit şi un iodat în mediu acid, în prezenţa amidonului şi a explicat-o prin trei stadii succesive:

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} = I^- + 3SO_4^{2-} \tag{95}$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O \tag{96}$$

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \tag{97}$$

Prima reacţie se consideră lentă, a doua rapidă şi a treia foarte rapidă. Ionii I^- sînt rapid oxidaţi la iod elementar, dar acesta este redus foarte

repede de sulfit, astfel încît culoarea albastră a amidonului nu apare. Cînd concentraţia sulfului scade suficient, ca ultima reacţie să devină lentă, iodul elementar colorează amidonul.

Reacţii paralele. Aceleaşi substanţe iniţiale pot forma în acelaşi timp mai mulţi produşi. Reacţiile de acest tip se numesc paralele. Dacă unii reactanţi conduc la anumiţi produşi şi alţi reactanţi participă la toate reacţiile paralele ele se numesc concurente sau competitive.

O reacţie competitivă se poate reprezenta în general astfel:

$$A + B \xrightarrow{k_P} P \tag{98}$$

$$A + D \xrightarrow{k_R} R \tag{99}$$

Ecuaţiile vitezelor de reacţie vor fi:

$$\frac{dc_p}{dt} = k_P \; c_A c_B \tag{100}$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_R \, c_A \, c_D \tag{101}$$

şi

$$-\frac{dc_A}{dt} = c_A(k_P c_B + k_R c_D) \tag{102}$$

Dacă $c_B \gg c_A$ şi $c_D \gg c_A$ ecuaţia vitezei devine:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k'_P + k'_R)\, c_A \tag{103}$$

Această ecuaţie corespunde cazului în care toţi reactanţii participă la formarea tuturor produşilor (reacţii gemene). Dacă substanţa A este în exces, reacţiile concurente se comportă ca reacţii independente cu vitezele:

$$\frac{dc_P}{dt} = k''_P c_B \tag{104}$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k''_R c_D \tag{105}$$

Determinarea cineticii de reacţie. Cunoaşterea ordinului de reacţie şi a constantei de viteză este echivalentă cu cunoaşterea produsului cinetic al unei reacţii. Pentru determinarea acestor mărimi este necesară declanşarea reacţiei, determinarea concentraţiilor şi a timpului la care se referă concentraţia sau viteza corespunzătoare.

Există metode experimentale de amestecare şi de producere a reactanţilor. Se foloseşte tehnica curgerii continue şi tehnica curgerii oprite.

Reactanţii pot fi generaţi prin fotoliză fulger sau prin radioliză pulsantă, prin radioliză, prin cataliză, prin reacţii chimice, prin disociere termică.

Concentraţia se poate determina pe cale chimică sau fizico-chimică.

Timpul de reacţie se determină folosind ceasul sau cronometrul. Pentru reacţii rapide se utilizează osciloscopul.

În unele cazuri procesul chimic este însoţit de un proces fizic. Asemenea fenomene sînt rezonanţa magnetică nucleară şi polarografia. În aceste cazuri este necesară o tehnică specială pentru a putea utiliza datele respective în scopuri cinetice.

Determinarea ordinului de reacţie. Presupunînd că s-au măsurat concentraţiile la diverse momente, problema este de a determina ordinul reacţiei în raport cu toţi reactanţii.

Metoda integrării. Se introduc concentraţiile reactanţilor, după perioade definite de timp, în ecuaţiile vitezelor de reacţie de diferite ordine. Ecuaţia care dă o valoare constantă pentru constanta vitezei de reacţie la diferite intervale de timp furnizează ordinul de reacţie.

Metoda timpului de înjumătăţire. Timpul de înjumătăţire este independent de concentraţie la reacţiile de ordinul întîi, invers proporţional cu concentraţia la cele de ordinul doi şi cu pătratul ei la cele de ordinul trei. În general, pentru ordinul n se scrie:

$$t_{1/2} = \frac{f(n,k)}{a^{n-1}} \tag{106}$$

unde f este funcţie de ordinul reacţiei şi de constanta de viteză pentru o anumită temperatură. Pentru două concentraţii a_1 şi a_2 şi timpii corespunzători $t^{I}_{1/2}$ şi $t^{II}_{1/2}$ se poate scrie raportul:

$$\frac{t^{I}_{1/2}}{t^{II}_{1/2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \tag{107}$$

Aplicînd logaritmii se obţine formula lui A. A. Noyes:

$$n = 1 + \frac{\lg t^{I}_{1/2} - \lg t^{II}_{1/2}}{\lg a_2 - \lg a_1} \tag{108}$$

Relaţia (108) a fost folosită pentru prima oară de W. Ostwald (1888).

Metoda vitezei iniţiale funcţie de concentraţia iniţială. (*Metoda diferenţială*). Viteza unei reacţii de ordinul n este proporţională cu concentraţia la puterea n. Măsurînd viteza de reacţie la două concentraţii iniţiale ale aceluiaşi component, celelalte concentraţii fiind constante, se poate determina ordinul de reacţie referitor la acel component. Dacă se notează cu 1 şi 2 cele două viteze diferite şi cele două concentraţii diferite,

de exemplu ale lui B, se obţine pentru o reacţie între componenţii A, B, C:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k\,[A]^{n_a}\,[C]^{n_c}\,[B]_1^{n_b} \tag{109}$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k\,[A]^{n_a}\,[C]^{n_c}\,[B]_2^{n_b} \tag{110}$$

Împărţind, logaritmînd şi rezolvînd în raport cu n_b se obţine:

$$n_b = \frac{\lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_2}{\lg\,[B]_1 - \lg\,[B]_2}. \tag{111}$$

Aceasta este ecuaţia lui J. H. van't Hoff (1884).

Metoda izolării. Metoda se bazează pe folosirea unui mare exces al reactanţilor cu excepţia unuia. Concentraţia lor nu variază practic în timpul reacţiei şi în acest caz, ordinul de reacţie observat corespunde numai componentului izolat. Prin această metodă A. V. Harcourt şi W. Esson (1825) au stabilit că reducerea permanganatului de potasiu cu exces de acid oxalic este de ordinul întîi în raport cu permanganatul.

Determinarea constantei de viteză. Problema determinării constantei de viteză a fost excelent analizată de W. E. Roseveare (1931). Există patru metode principale.

Calculul constantei de viteză pentru fiecare punct experimental folosind ecuaţii integrate. Această metodă este indicată mai ales cînd ordinul de reacţie este stabilit printr-o altă metodă. Procedeul constă în folosirea ecuaţiilor integrate şi stabilind prin încercări, care dintre ele furnizează o valoare constantă, cu datele experimentale la dispoziţie.

Constanta de viteză din perechi adiacente de puncte. Metoda se poate folosi pentru toate perechile de puncte succesive şi valorile lui k se folosesc pentru a face o medie. Pentru o reacţie de ordinul întîi constanta de viteză se poate calcula din ecuaţiile:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \tag{112}$$

şi

$$k = \frac{1}{t-t'}\ln\left(\frac{a-x'}{a-x}\right) \tag{113}$$

Cînd în ultima ecuaţie (113) se ia în considerare numai primul şi ultimul punct, precizia metodei este cea mai mică.

Metoda grafică. Se reprezintă grafic variația unei anumite funcții de concentrație în funcție de timp. Din panta dreptei se determină constanta de viteză. Pentru o reacție de ordinul întîi se reprezintă grafic $\ln(a - x)$ în raport cu t. Constanta de viteză este:

$$k = - \text{panta} = - \frac{\Delta \ln(a - x)}{\Delta t} \tag{114}$$

Panta reacțiilor de ordinul doi este pozitivă.

Metoda punctului final necunoscut. E. A. Guggenheim (1926) a dezvoltat o metodă în care concentrația inițială a sau cea finală x este necunoscută pentru reacții de ordinul întîi. W. E. Roseveare a stabilit o astfel de metodă pentru reacțiile de ordinul doi. Metoda constă în a măsura o proprietate fizică λ la diferite intervale de timp, t_1, t_2, t_3 și $t_1 + \Delta$, $t_2 + \Delta$ și $t_3 + \Delta$ unde Δ este un increment constant. Se poate scrie:

$$(\lambda_1 - \lambda_\infty) = (\lambda_0 - \lambda_\infty)\, e^{-kt_1} \tag{115}$$

și

$$(\lambda_1' - \lambda_\infty) = (\lambda_0 - \lambda_\infty)\, e^{-k(t_1+\Delta)} \tag{116}$$

unde λ_1 și λ_1' sînt valorile constantei fizice la timpul t_1 și $t_1 + \Delta$. Analog se pot scrie relații și pentru timpurile t_2 și $t_2 + \Delta$ etc. Scăzînd relația (116) din relația (115), se obține:

$$kt_1 + \ln(\lambda_1 - \lambda_1') = \ln(\lambda_0 - \lambda_\infty)(1 - e^{-k\Delta}) = \text{const} \tag{117}$$

Dificultățile cineticii formale. Cinetica unor procese chimice este dificil de încadrat în funcțiile anterioare care exprimă dependența vitezei de reacție de diferite variabile (cinetica formală). S-a încercat să se explice anomaliile observate prin etape succesive care adesea sînt necontrolabile sau controversate. Nu trebuie confundat ordinul de reacție cu molecularitatea. Au apărut ordine de reacție fracționare sau chiar zero. Pentru explicarea unora s-a presupus disocierea unor molecule în atomi liberi. Proceselor elementare, în mod abil alese, li s-au aplicat legea maselor și teoria vitezelor de reacție la care s-au adăugat ipoteze suplimentare. La reacțiile eterogene participă uneori diferite faze. Există reacții zise eterogene la care participă peretele sau catalizatorii.

Rolul factorilor fizici. *Presiunea.* În sisteme omogene gazoase concentrația și deci viteza reacției la temperatura constantă este proporțională cu presiunea parțială sau totală. Pentru o reacție care se petrece în volumul V_0 sau V și la presiunea p_0 sau p, cinetica formală dă pentru viteza de reacție:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) p_0 = k_n \left(\frac{a - x}{V_0}\right)^n \text{ și } \left(\frac{dx}{dt}\right) p = k_n \left(\frac{a - x}{V}\right)^n \tag{118}$$

de unde

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)p_0 : \left(\frac{dx}{dt}\right)p = \left(\frac{V_0}{V}\right)^n = \left(\frac{p}{p_0}\right)^n \quad (119)$$

În sisteme omogene condensate, influenţa presiunii este mult mai mică.

Temperatura. Temperatura influenţează mult viteza de reacţie. Creşterea temperaturii cu 10°C face ca viteza de reacţie să se dubleze sau să se tripleze (J. H. van't Hoff – 1884). În anul 1884 J. H. van't Hoff a considerat constanta de echilibru K_c a unei ecuaţii reversibile ca raportul a două constante de viteză opusă k_1 şi k_2. Pentru constanta de echilibru se cunoaşte expresia:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (120)$$

şi fiindcă $K_c = \frac{k_1}{k_2}$ urmează:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (121)$$

în care ΔH este entalpia de reacţie la temperatura T. Relaţia (121) devine:

$$d \ln k_1 - d \ln k_2 = -\left(\frac{\Delta H_1^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta H_2^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (122)$$

unde ΔH_1^* şi ΔH_2^* sînt entalpiile de activare numite şi energii de activare (v. p. 914) ce satisfac relaţia:

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H$$

adică diferenţa lor este egală cu entalpia de reacţie. Se poate descompune ecuaţia (122) în două ecuaţii de tipul:

$$d \ln k_1 = -\left(\frac{\Delta H_1^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) + \text{const} \quad (123)$$

Se obţine o relaţie asemănătoare pentru k_2 cu condiţia egalităţii constantei din membrul doi. S. Arrhenius a ajuns la concluzia că în relaţia (123) constanta din membrul doi este zero. Admiţînd că într-un interval de temperatură energia de activare nu variază, se poate integra relaţia (123) şi rezultă legea lui S. Arrhenius (1889):

$$\ln k = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \text{const.} \quad (124)$$

Considerînd k_T constanta de viteză pentru temperatura T şi notînd k_0 o constantă pentru temperatura $T = 0$ se poate scrie:

$$\ln k_T = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \ln k_0 \text{ sau } k_T = k_0 e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{125}$$

Un calcul mai corect ia în considerare în relaţia (120) constanta K_p şi energia internă ΔU. În acest caz pentru reacţiile între gaze se obţine între energia de activare E_a şi entalpia de activare, relaţia cunoscută:

$$\Delta H^* = E_a - n\,RT \tag{126}$$

Se observă că în cazul reacţiilor între gaze fără variaţia numărului de moli distincţia este de prisos.

Calculul energiei de activare. M. Bodenstein (1899) a reprezentat pe lg k în funcţie de $\frac{1}{T}$ pentru descompunerea termică a acidului iodhidric. Valorile constantei sînt situate pe o dreaptă. Panta acestei drepte furnizează energia de activare. Valoarea pantei este $\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R} = -\operatorname{tg}\alpha$. Este posibil ca şi atunci cînd reprezentarea grafică este o dreaptă, reacţia să nu fie o reacţie elementară unitară. În cazul discutat, panta dreptei este: $-\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R} = -9{,}70.10^3$, deci $\Delta H^* = 2{,}303.1{,}987.9{,}70.10^3 = 44{,}3$ kcal (fig. 347). Determinînd constantele de viteză k_1 şi k_2 pentru temperatura T_1 şi T_2 şi scăzînd cele două ecuaţii de tipul (124) se obţine expresia:

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2}\right) \tag{127}$$

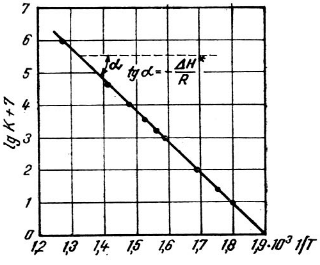


Fig. 347

Numai energia de activare este necunoscută în această relaţie.

Activarea moleculelor. La temperaturi foarte joase inerţia chimică a moleculelor este mare, pe cînd la temperaturi înalte, echilibrul reacţiilor se deplasează, se modifică ordinul vitezei de reacţie, se produce ruptura unor molecule. Explicarea ecuaţiei (121) a lui S. Arrhenius presupune existenţa unui echilibru între moleculele în stare normală şi cele ce posedă o „energie de activare", singurele care iau parte la reacţie. Creşterea vitezei de reacţie cu temperatura implică

faptul că activarea moleculelor depinde de energia lor. Existența unei viteze de reacție măsurabile, deci lente, arată că numai o fracțiune din moleculele care se ciocnesc interacționează, reacționează, sînt active.

G. W. Lewis, J. E. Mayer (1927) au demonstrat că activarea moleculelor și reacția lor, implică un fenomen de ciocnire. Energia de activare se cîștigă în procesul de interacțiune care are loc la ciocnire. Ținînd seama de distribuția vitezelor și energiilor moleculelor, nu toate moleculele au aceeași energie la o temperatură dată. Unele care participă la reacție posedă un exces de energie, energie de activare. Proporția de molecule activate și mărimea energiei de activare depinde de natura moleculelor, de reacțiile respective. Faptul că moleculele au energii diferite, se explică pe baza distribuției statistice a lui L. Boltzmann. Aceasta înseamnă că legea lui S. Arrhenius se referă numai la reacțiile termice.

Ecuația lui S. Arrhenius pare atît de exactă încît abaterile care se obțin în sensul variației ordinelor sau constantei de viteză, sînt un indiciu sigur al unui mecanism complex. Ecuația lui S. Arrhenius se poate exprima într-o formă exponențială:

$$K = A\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{128}$$

unde R este constanta gazelor, iar A și ΔH^* sînt constantele caracteristice ale reacției. Factorul $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$ reprezintă în statistica lui L. Boltzmann probabilitatea ca o moleculă să aibă energia $-\Delta H^*$ cal/mol la temperatura T. Fracțiunea de molecule care posedă energia ΔH^* este: $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$.

Constanta A se numește factor preexponențial sau factorul de frecvență și definește numărul total de ciocniri dintre două molecule reactante, fără ca ciocnirea să însemne reacție, fiindcă reacția depinde de produsul celor doi factori. Mărimea A este o constantă independentă de temperatură pentru o reacție dată și are aceeași dimensiune ca și constanta de viteză.

Dimensiunile constantei R sînt $\frac{\text{energie}}{°\text{K.mol}}$ de unde produsul RT are dimensiunile energie·mol^{-1}. Energia de activare ΔH^* are aceleași dimensiuni. Starea corespunzătoare activării prin care trece transformarea chimică se numește stare de tranziție sau complex activat. Cu cît ΔH^* este mai mare, cu atît este mai înaltă temperatura la care viteza devine apreciabilă.

TEORIA PROCESELOR ELEMENTARE

Teoria ciocnirilor. Procesele elementare se consideră ca fiind unimoleculare, bimoleculare și trimoleculare. În aceste procese reacțiile au loc

prin ciocnire între două sau trei molecule. Ciocniri de mai multe molecule în fază gazoasă sînt puțin probabile, iar în fază lichidă, dacă există, la ele participă molecule de dizolvant.

Se presupun moleculele într-o stare cu o distribuție definită a vitezelor (fig. 18 v. p. 111). Aceasta se obține ușor ca un caz special al legii de distribuție a energiei a lui L. Boltzmann. Probabilitatea ca o moleculă să posede energia E_1 și ponderea statistică g_1 (factor de frecvență) este proporțională cu $g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$, unde **k** este constanta lui L. Boltzmann.

Ponderea statistică provine din faptul că în sistem există mai multe stări corespunzătoare aceleași valori a energiei (degenerare). La formarea sumei de stare, termenul exponențial se înmulțește cu multiplicitatea nivelului numită pondere statistică.

Probabilitatea mai poate fi reprezentată și prin fracțiunea de molecule cu energia dorită, $\frac{dn}{n_0}$, unde n_0 este numărul total de molecule.

Se consideră distribuția vitezelor în raport cu un component x. Energia de translație se scrie:

$$E_1 = \frac{1}{2} m \dot{x}_1^2 \tag{129}$$

unde m este masa moleculei. Pentru o variație continuă a energiei, ponderea statistică este volumul în spațiul fazelor în unități h^f pentru f grade de libertate. Deci:

$$g_1 = \frac{m d\dot{x}\, dx}{h} \tag{130}$$

unde h este constanta lui M. Planck.

Prin *spațiul fazelor* se înțelege în mecanica statistică clasică, spațiul cu mai multe dimensiuni corespunzător coordonatelor de poziție și impulsurilor moleculelor. Prin *grade de libertate* se înțelege numărul parametrilor care determină configurația geometrică a moleculei. (Pentru o moleculă formată din n atomi numărul gradelor de libertate este 3 n, din care trei sînt de translație, trei de rotație și 3n—6 de vibrație.) Deci, fracțiunea de molecule cu componenta x a vitezei între $\dot{x}$ și $\dot{x} + d\dot{x}$ și cu coordonata x, între x și $x + dx$ devine:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{A\, m\, d\dot{x}\, dx}{h}\, e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2\mathbf{k}T}} \tag{131}$$

Constanta A se determină integrînd în raport cu $\dot{x}$ și x între $-\infty$ și $+\infty$ și între zero și L, unde L este lungimea vasului dreptunghiular în care are loc reacția:

$$\frac{dn}{n_0} = 1 = \left(\frac{A\,Lm}{h}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} d\dot{x} = \left(\frac{A\,Lm}{h}\right)\left(\frac{2\pi\, \mathbf{k} T}{m}\right)^{1/2} \tag{132}$$

$$A = \left(\frac{h}{L}\right) \frac{1}{(2\pi m \mathbf{k} T)^{1/2}} \quad \text{şi} \quad \frac{\mathrm{d}n}{n_0} = \left(\frac{m}{2\pi \mathbf{k} T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2\mathbf{k}T}} \mathrm{d}\dot{x} \tag{133}$$

Pentru cele trei componente ale vitezelor, în intervalele analoge se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0} = \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{k} T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mc^2}{\mathbf{k}T}} \mathrm{d}\dot{x}\, \mathrm{d}\dot{y}\, \mathrm{d}\dot{z} \tag{134}$$

cu $c^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$. Relaţia (134) se poate transforma în coordonate sferice polare c, θ, φ, unde c este mărimea vitezei iar θ şi φ caracterizează direcţia ei. Volumul elementar devine $\mathrm{d}\dot{x}\, \mathrm{d}\dot{y}\, \mathrm{d}\dot{z} = c^2 \sin\theta\, \mathrm{d}c\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi$ şi integrînd faţă de θ şi φ se obţine :

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta \;\mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi = 4\pi \tag{135}$$

şi cu aceasta, distribuţia vitezelor independente de direcţie devine :

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \mathbf{k} T}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2\mathbf{k}T}} \;\mathrm{d}c \tag{136}$$

Viteza cea mai probabilă este : $\alpha = \left(\frac{2\mathbf{k}T}{m}\right)^{1/2}$ şi se obţine din ecuaţia **(136)**, derivînd în raport cu c şi egalînd cu zero spre a obţine maximul. Viteza medie $\bar{c}$ se obţine multiplicînd (136) cu c şi integrînd de la zero la ∞ :

$$\bar{c} = \left(\frac{8\,\mathbf{k}\,T}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right) \alpha \approx 1{,}128\ \alpha \tag{137}$$

Rădăcina pătrată a mediei pătratelor se obţine din relaţia (136), înmulţind cu c^2 şi integrînd spre a obţine $\overline{c^2}$ şi apoi extrăgînd rădăcina pătrată se obţine :

$$(\overline{c^2})^{1/2} = \left(\frac{3\,\mathbf{k}\,T}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \alpha \simeq 1{,}224\ \alpha \tag{138}$$

Numărul ciocnirilor pe moleculă şi pe secundă. Se consideră două molecule A şi B cu diametrul d_A şi d_B în număr de n_A şi n_B pe centimetru cub. Molecula A se mişcă cu o viteză relativă medie $\bar{v}$, faţă de B într-o direcţie arbitrară. Dacă centrul moleculei B este la distanţa $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$ pe direcţia de mişcare a centrului lui A se produce o ciocnire cînd trece **A**. Numărul de ciocniri al moleculei A cu cele de tip B pe secundă poate

fi descris de volumul măturat de sfera cu raza d_{AB} multiplicat cu numărul de molecule de tip B pe cm³, n_B, adică :

$$\pi\, d_{AB}^2\, \bar{v}\, n_B \qquad (139)$$

Viteza medie relativă $\bar{v}$ nu este viteza medie $\bar{c}$ a unui singur fel de molecule. Ea se poate calcula folosind produsul a două legi de distribuție (136) pentru fiecare fel de molecule. Viteza coordonatelor se poate schimba în viteza centrului de greutate și v devine :

$$v^2 = (\dot{x}_A - \dot{x}_B)^2 + (\dot{y}_A - \dot{y}_B)^2 + (\dot{z}_A - \dot{z}_B)^2 \qquad (140)$$

Expresia este integrată după toate direcțiile și vitezele, după multiplicarea cu v. Rezultatul diferă de $\bar{c}$ prin μ care ia locul lui m din relația (138) :

$$\mu = \frac{m_A\, m_B}{m_A + m_B}\, ;\ \bar{v} = \left(\frac{8\,\mathbf{k}\,T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (141)$$

Numărul ciocnirilor, înlocuind relația (141) în relația (139), devine :

$$\left(\frac{8\,\pi\,\mathbf{k}\,T}{\mu}\right)^{1/2} d_{AB}^2\, n_B \qquad (142)$$

Inversul expresiei (142) este timpul mediu între două ciocniri. Pentru molecule identice $m_A = m_B = m$, $\mu = \dfrac{m}{2}$ și $\bar{v} = 2^{1/2}\ \bar{c}$. Drumul liber mediu se scrie :

$$\bar{l} = \frac{\bar{c}}{\left(\dfrac{16\,\pi\,\mathbf{k}\,T}{m}\right)^{1/2} d_{AB}^2 n_A} = \frac{1}{(2)^{1/2}\,\mathrm{k}\, d_{AB}^2\, n_A} \qquad (143)$$

Interpretarea relației lui S. Arrhenius. În conformitate cu legea lui J. C. Maxwell a repartiției vitezelor (134), expresia $\exp\left(-\dfrac{\Delta H^*}{R\,T}\right)$ numită factorul lui L. Boltzmann, reprezintă fracțiunea din numărul total de molecule cu energia mai mare decît ΔH^*. Acest factor crește cînd temperatura crește. Factorul crește cînd energia de activare scade și cu cît este mai mare energia de activare, cu atît este mai mic acest factor. Fiindcă factorul de frecvență A din relația (128) nu variază mult cu temperatura , energia de activare determină viteza de reacție la o temperatură dată.

Ținînd seama de identitatea factorului lui L. Boltzmann cu cel din ecuația lui S. Arrhenius, semnificația lui ΔH^* este o energie de activare. Aceasta reprezintă excesul de energie în raport cu energia

medie a moleculelor gazului pe care trebuie să-l posede moleculele reactanților spre a reacționa.

Desfășurarea unei reacții este redată în fig. 348. Pe ordonată este trecută energia și pe abscisă pot fi trecute distanțele dintre atomi, sau mai exact, coordonata de reacție. În aceste diagrame, ΔH^* reprezintă

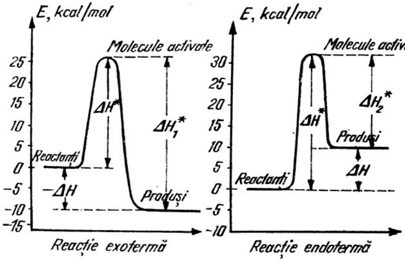


Fig. 348

energia de activare a reacției și ΔH_1^*, ΔH_2^* reprezintă energia de activare a reacției într-un sens și în sens invers. Din diagrame se observă că entalpia de reacție sau căldura de reacție ΔH este egală cu diferența în conținutul în energie al reactanților și al produșilor, ceea ce corespunde definiției căldurii de reacție. În cazul reacțiilor exoterme ΔH este negativ, iar în cazul reacțiilor endoterme ΔH este pozitiv. În cazul reacțiilor exoterme nu există o relație între energia de activare și căldura de reacție, pe cînd în cazul reacțiilor endoterme energia de activare trebuie să fie cel puțin egală cu căldura de reacție deoarece produșii posedă un conținut în energie mai mare decît reactanții, egal cu căldura de reacție ΔH. Cele de mai sus se aplică la reacțiile care se petrec printr-un singur proces elementar.

Se analizează descompunerea termică a acidului iodhidric (M. B o d e n s t e i n — 1899):

$$2\ HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + I_{2(g)}\ \Delta H^* = 44{,}3\ kcal/2\ mol \qquad (144)$$

Determinarea energiei de activare se face reprezentînd grafic logaritmul constantelor de viteză de descompunere și de viteză de formare (tabelul 216) (M. B o d e n s t e i n — 1894), în funcție de inversul temperaturii (fig. 349). Aceste constante sînt date pe minut și pe mol. Se obțin liniile drepte:

$$\lg k_2 = -\ 2{,}26 \cdot 10^4 T^{-1} + 26{,}4 \qquad (145)$$

$$\lg k_2' = -\ 2{,}00 \cdot 10^4\ T^{-1} + 27{,}0 \qquad (146)$$

Dacă se ține seama de o relație de tipul (127) se poate obține energia de activare pentru reacția de descompunere a acidului iodhidric: $\Delta H_1^* = 44{,}3$ kcal/2 mol și energia de activare pentru reacția de formare a

Tabelul 216. **Constantele de viteză ale descompunerii și formării acidului iodhidric**

Temperatura	Constantele de viteză	
°K	k_2 (desc) $cm^3 . mol^{-1} . s^{-1}$	k'_2 (formare) $cm^3 . mol^{-1} . s^{-1}$
556	$9{,}42 \cdot 10^{-7}$	$1{,}19 \cdot 10^{-1}$
629	$8{,}09 \cdot 10^{-5}$	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$
666	$5{,}88 \cdot 10^{-4}$	$3{,}79 \cdot 10^{-2}$
721	$6{,}70 \cdot 10^{-3}$	$3{,}75 \cdot 10^{-1}$
781	$1{,}06 \cdot 10^{-1}$	$3{,}58 \quad 10^{-0}$

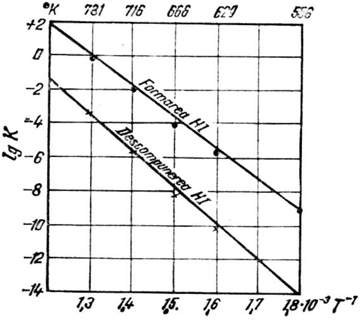


Fig. 349

acidului iodhidric: $\Delta H_2^* = 41{,}6$ kcal/2 mol. Căldura de formare a acidului iodhidric din elemente se poate măsura termochimic:

$$1/2\, H_{2(g)} + 1/2\, I_{2(g)} = HI_{(g)} \quad \Delta H = -\,1{,}35 \text{ kcal/mol} \tag{147}$$

de unde
$$2\, HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)} \qquad \Delta H = 2{,}7 \text{ kcal/mol} \tag{148}$$

Întrucît pentru reacțiile reversibile, diferența dintre energiile de activare este tocmai entalpia de reacție, se obține:

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H = 2{,}7 \text{ kcal/2 mol} \tag{149}$$

În consecință, pentru reacția de formare a acidului iodhidric se obține energia de activare, utilizînd date termochimice:

$$\Delta H_2^* = \Delta H_1^* - \Delta H = 44{,}3 - 2{,}70 = 41{,}6 \text{ kcal/2 mol} \tag{150}$$

Energia cinetică medie a unui gaz biatomic este $\frac{5}{2} RT \approx 5\ T$ cal/grd mol. Deci, energia cinetică medie a unui mol de HI la $T = 556$°K va fi $5.556 = 2\ 800$ cal/mol.

Energia de activare de $\frac{44300}{2} = 22\ 150$ cal/mol este energia în exces față de energia medie posedată de moleculele care reacționează. Dacă s-ar admite că întreaga energie de activare este conținută în mole-

cule ca energie cinetică atunci ar rezulta egalitatea 22 150 + 2 800 $\cong$ 25 000 cal/mol = 5 T. Din această relație se calculează o temperatură de circa 5 000°K pe care ar avea-o moleculele care reacționează. În acest sens, moleculele activate se numesc „molecule calde".

Calculul teoretic al vitezelor de reacție. *Reacții bimoleculare.* În conformitate cu principiul fundamental al cineticii chimice, viteza de reacție k, sau numărul de molecule care reacționează, apar sau dispar în unitatea de timp, este proporțional cu numărul de ciocniri dintre molecule (M. Trautz -1916, W. C. McC. Lewis-1916):

$$k = \text{număr total de ciocniri} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{151}$$

Ecuația (142) dă numărul de ciocniri pe care le suferă o moleculă A dintr-un cm³ de gaz ce conține n_A molecule A și n_B molecule B. Explicitînd masa redusă, acest număr de ciocniri Z_A se scrie:

$$Z_A = n_B\, d_{AB}^2 \left[8\pi \mathbf{k} T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \tag{152}$$

Diametrele moleculelor se evaluează din viscozitatea gazelor cu oarecare aproximație. Restul mărimilor sînt cunoscute. Întrucît acest număr este de circa 10^{10} ciocniri pe centimetru cub și secundă în condiții normale ($T = 273$°K, $p = 1$ atm), înseamnă că timpul între două ciocniri este reciproca acestui număr adică 10^{-10}s. Dacă toate ciocnirile ar fi eficace, adică dacă la fiecare ciocnire s-ar produce o reacție, timpul de înjumătățire ar fi de ordinul 10^{-10} s, adică reacția ar fi instantanee, viteza de reacție nu s-ar putea măsura.

Multiplicînd relația (152) cu n_A se obține numărul de ciocniri bimoleculare Z_{AB} între molecule diferite de tip A și B pe centimetru cub în timp de o secundă:

$$Z_{AB} = n_A n_B\, d_{AB}^2 \left[8\,\pi\, \mathbf{k} T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \text{ciocniri/cm}^3 \cdot \text{s} \tag{153}$$

Ținînd seama de relațiile: $m_A \cdot \mathbf{N} = M_A$ și $m_B\ \mathbf{N} = M_B$ în care M_A și M_B sînt masele moleculare ale substanțelor A și B și înlocuind constanta lui L. Boltzmann prin valoarea ei $\frac{R}{\mathbf{N}}$ se obține:

$$Z_{AB} = n_A\, n_B\, d_{AB}^2 \left[8\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \tag{154}$$

Prin definiție viteza de reacție v este proporțională cu numărul total de molecule din unitatea de volum: $v = k_{II} n_A n_B$. Ținînd seama de relația (154) se obține viteza de reacție pentru o reacție bimoleculară:

$$k_{II} = d_{AB}^2 \left[8\,\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol.s}} \tag{155}$$

sau

$$k_{II} = Z\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol.s}} \tag{156}$$

în care:

$$Z = d_{AB}^2 \left[8\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \tag{157}$$

se numeşte factor de frecvenţă şi reprezintă numărul de ciocniri într-un cm^3 şi într-o secundă pentru concentraţia de 1 mol/cm³.

Reacţii trimoleculare. Admiţînd fie că sferele nu sînt rigide, fie (R. C. Tolman — 1927) că ciocnire înseamnă o apropiere pînă la o distanţă arbitrară δ, se poate obţine, o relaţie pentru reacţiile trimoleculare. Astfel, pentru ciocniri între moleculele A, B şi C astfel ca A şi C să se afle la distanţa δ de B, numărul de ciocniri este:

$$Z_{ABC} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\, d_{AB}^2\, d_{BC}^2\, \delta \sqrt{\mathbf{k}T} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{AB}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{BC}}} \right) n_A n_B n_C \tag{158}$$

δ luînd valori de ordinul a 1 Å. În consecinţă constanta de viteză a reacţiilor trimoleculare k_{III} de ordinul trei este:

$$k_{III} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\, d_{AB}^2\, d_{BC}^2\, \delta \sqrt{\mathbf{k}T} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{AB}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{BC}}} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) (\text{cm}^3)/\ \text{mol}^2.\text{s}. \tag{159}$$

Reacţiile trimoleculare au o energie de activare mică, sau zero, sînt deci reacţii rapide. Ca o reacţie trimoleculară să decurgă lent trebuie să aibă energie de activare mare. Ciocnirile trimoleculare sînt mai puţin probabile decît cele bimoleculare. În consecinţă reacţiile trimoleculare cu energie mare de activare par a fi puţin comune. În acest caz pare mai probabil un alt mecanism decît prin cocniri trimoleculare.

Reacţii monomoleculare. Este probabil ca reacţiile monomoleculare să fie de ordinul întîi

$$-\frac{dc}{dl} = k_I\, c \tag{160}$$

Constanta de viteză poate fi interpretată ca probabilitatea reacţiei în unitatea de timp. F. A. Lindemann (1922) şi C. N. Hinshelwood (1927) au arătat că activarea în reacţiile monomoleculare se produce prin ciocniri bimoleculare. Mecanismul propus trebuie să explice faptul că reacţia este de ordinul întîi. Se consideră pentru aceasta o reacţie:

$$A \rightarrow B + C \tag{161}$$

Se presupune mecanismul următor: 1. Prima fază constă într-o activare prin ciocniri bimoleculare a moleculelor identice din care se obţine o moleculă activată A′. Acesta este un proces bimolecular cu constanta de viteză k_1:

$$A + A \rightarrow A' + A. \tag{162}$$

2. Al doilea proces constă dintr-o dezactivare prin ciocniri bimoleculare cu viteză k_2 mult mai mare decît k_1:

$$A' + A \rightarrow A + A. \tag{163}$$

3. Dezactivarea mai poate avea loc şi printr-un proces de reacţie spontană în care se nasc produşii B şi C, conform reacţiei

$$A' \rightarrow B + C \tag{164}$$

Această dezactivare se produce cu viteza k_3. Ultimul proces este un adevărat proces unimolecular, în acelaşi sens ca şi o dezintegrare radioactivă iar k_3 este o constantă de viteză de ordinul întîi. Determinantă de viteză este ultima reacţie. Pe baza acestor mecanisme se pot scrie expresiile vitezelor de formare a moleculelor activate A′ şi a moleculelor B:

$$\frac{d\,[A']}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A'][A] - k_3(A'] \tag{165}$$

$$\frac{d\,[B]}{dl} = k_3[A'] \tag{166}$$

Este greu să se rezolve exact aceste ecuaţii, însă o simplificare se obţine dacă se consideră că se stabileşte o stare staţionară în care concentraţia moleculelor activate [A′], desigur foarte mică, în echilibru cu cele normale, nu variază cu timpul şi deci:

$$\frac{d\,[A']}{dt} = 0 \tag{167}$$

Din relaţia (165) rezultă

$$k_1\,[A]^2 = (k_2\,[A] + k_3)\,[A'] \tag{168}$$

Urmează

$$[A'] = \frac{k_1\,[A]^2}{(k_2\,[A] + k_3} \tag{169}$$

cu care (166) se scrie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_3\,k_1\,[A]^2}{(k_2\,[A] + k_3)} \tag{170}$$

Concentrația lui A este practic identică cu $A + A'$ deoarece A' este foarte mic. Există două cazuri limită.

La presiuni înalte unde concentrația [A] este așa de mare încît $k_2\,[A] \gg k_3$ relația (170) se simplifică și devine:

$$\frac{d\,[B]}{dl} = \frac{k_3 k_1}{k_2}\,[A] \qquad (171)$$

În aceste condiții este vorba de o reacție de ordinul întîi.

La presiuni joase cînd concentrația [A] este așa de mică încît $k_2\,[A] \ll k_3$, relația (170) devine

$$\frac{d\,[B]}{dl} = k_1\,[A]^2 \qquad (172)$$

astfel încît viteza devine de ordinul doi. În aceste condiții procesul de activare, dezactivare devine neimportant fiindcă la presiuni reduse este un timp destul de mare între ciocniri astfel încît A' o dată format se poate transforma în B și C înainte de a se ciocni cu altă moleculă.

În acest proces la presiuni joase activarea este treapta determinantă de viteză. La presiuni înalte este esențial un echilibru între A și A', viteza de activare și dezactivare trebuie să fie egală:

$$k_1\,[A]^2 = k_2\,[A']\,[A]\ \text{sau}\ [A'] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)[A] \qquad (173)$$

și substituind în relația (166) se obține:

$$\frac{d\,[B]}{dt} = \left(\frac{k_3\,k_1}{k_2}\right)[A] \qquad (174)$$

Concluzii. Energia primită de o moleculă pentru activare este preluată de vibrația atomilor, de devierile de la unghiurile normale de valență, de rotațiile unor atomi sau a unor grupe de atomi în raport cu alte grupe. Moleculele activate au o viață finită. Reacția se produce în momentul cînd în urma acestor fluctuații ale energiei în moleculă, aceasta se concentrează într-o anumită legătură, într-o măsură suficientă pentru a o rupe. Factorul preexponențial (factorul de frecvență *A* din relația lui S. Arrhenius (128) reprezintă numărul de fluctuații ale energiei pe secundă, în legătura care se rupe a moleculei activate. Constanta de viteză a descompunerii moleculelor activate în produși, depinde de rapiditatea cu care energia dată spre a activa molecula se poate acumula într-o legătură care se rupe sau se rearanjează.

Valori concordante, între teorie și experiență (tabelul 217) s-au găsit într-o serie de reacții în fază gazoasă și în soluție.

Tabelul 217. **Constantele de viteză calculate și observate ale unor reacții**

Reacția	°K	$k(obs)$ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$k(calc)$ $cm^3 \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$\Delta H^{\neq}(calc)$ $cal.mol^{-1}$
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	1001	$3,80 \, . \, 10^{-1}$	$3,15 \, . \, 10^{-2}$	58500
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	800	$5,15 \, . \, 10^{-1}$	$1,38 \, . \, 10^{-2}$	45500
$2HI \rightarrow I_2 + H_2$	666	$2,20 \, . \, 10^{-4}$	$4,68 \, . \, 10^{-4}$	43800
$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$	600	$1,63 \, . \, 10^{-2}$	$3,46 \, . \, 10^{-2}$	38800
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	610	$2,06 \, . \, 10^{-0}$	$6,93 \, . \, 10^{-1}$	26500

Comparînd ordinele de mărime obținute pentru factorii preexponențiali sau factorii de frecvență obținuți în anumite condiții de calcul ($T = 300$ °K; $d = 3 \; 10^{-8}$ cm, $\delta = 1.10^{-8}$cm, și factorul de probabilitate $P = 1$ — vezi mai jos —), se observă că factorul de frecvență scade de la reacțiile unimoleculare la cele trimoleculare (tabelul 218).

Reacțiile bimoleculare se pot clasifica în reacții normale ($Z = 10^{11} - 10^{12}$), lente ($Z < 10^{11}$) și reacții bimoleculare rapide ($Z > 10^{12}$).

Dacă se compară formula (125) a lui S. Arrhenius cu formula (151) și se identifică factorul preexponențial A cu Z se trage concluzia că legea lui S. Arrhenius este demonstrată prin teoria cinetică a gazelor. Deosebirea între cele două relații constă în dependența lui Z de temperatură.

Tabelul 218. **Factorul de frecvență pentru reacții mono, bi și trimoleculare**

Concentrații	Molecule/cm³	mol /cm³	mol/l
Unimoleculare	$10^{13} - 10^{14} \, s^{-1}$	$10^{13} - 10^{15} \, s^{-1}$	$10^{14} - 10^{11} \, s^{-1}$
Bimoleculare	$10^{-10} - 10^{-9} cm^3 \, molec.^{-1} s^{-1}$	$10^{14} - 10^{15} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$10^{11} - 10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
Trimoleculare	$10^{-32} - 10^{-31} cm^2 molec.^{-2} s^{-1}$	$10^{15} - 10^{16} cm^2 mol^{-2} s^{-1}$	$10^9 - 10l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

Numărul total de ciocniri Z pentru reacția de descompunere termică a acidului iodhidric calculat de W. C. McC Lewis (1918) la temperatura $T = 556$°K cu diametrul $d_{HI} = 3{,}5.10^{-8}$ cm și concentrația de 1 mol/l este conform ecuației (153) $Z = 6 \cdot 10^{31}$ molecule/cm³.s. Calculînd factorul exponențial al lui L. Boltzmann cu $E = 44\,300$ cal și $R = 2$ cal/grd. mol, se obține $e^{-44300/2.556} = 5.10^{-18}$. Deci numărul de molecule ce reacționează pe cm³ și pe secundă este egal cu $Z.e^{-\Delta H^{\neq}/RT} = 5 \cdot 10^{-18} \cdot 6 \cdot 10^{31} = 3 \cdot 10^{14}$. Aceasta înseamnă că din 10^{17} ciocniri, una singură duce la realizarea reacției chimice.

Cînd participă la reacție molecule mai complicate, valoarea lui A este mult mai mică decît a lui Z.

Pentru a înlătura această discrepanţă se înmulţeşte numărul de ciocniri în afară de factorul exponenţial de activare cu încă un factor de probabilitate :

$$K = PZ \exp\left(-\Delta H^*/RT\right) \quad (175)$$

Factorul de probabilitate P reprezintă abaterea valorii experimentale A de la cea calculată Z deci $A = PZ$. Reacţia poate avea loc numai dacă în afară de energia de activare necesară moleculelor care se ciocnesc, acestea trebuie să se întîlnească numai sub anumite orientări. Factorul introdus se numeşte factor steric. Denumirea de factor de probabilitate pare a fi mai potrivită, deoarece valoarea acestui factor poate fi şi mai mare decît 1, ceea ce nu se poate interpreta cu ajutorul unei restricţii de orientare. Factorul P nu se poate calcula în mod aprioric.

Eficacitatea ciocnirilor este deci determinată de orientarea moleculelor (factor steric), de fenomene de asociere ale moleculelor, de consideraţii cuantice, de energia de activare.

Un exces de energie de activare, care apare într-o ciocnire, este favorabil reacţiei aşa cum rezultă din compararea distanţelor dintre atomi într-o moleculă normală cu distanţele dintre atomi în diferitele molecule ce interacţionează într-o ciocnire. Distanţa dintre nucleul de hidrogen şi cel de iod într-o moleculă este 1,62 Å. Diametrul molecular al acidului iodhidric găsit prin măsurători de viscozitate a gazelor, este 3,5 Å. Aceasta este distanţa între doi atomi de hidrogen sau doi atomi de iod ai moleculelor care se ciocnesc. Această distanţă este mare comparată cu distanţa internucleară a moleculelor produse care sînt 0,7 Å pentru molecula de hidrogen şi 2,66 Å pentru molecula de iod. Deci o ciocnire trebuie să fie suficient de energică pentru a cauza o compresie a moleculelor, astfel ca atomii să ajungă să fie legaţi la o distanţă apropiată de cea din produşii de ciocnire a moleculelor de acid iodhidric. Pentru o reacţie endotermă, energia de activare trebuie să fie mai mare fiindcă este nevoie de o energie suplimentară pentru a plasa produşii moleculelor cel puţin în starea lor cu cea mai joasă energie (v. fig. 348).

Teoria ciocnirilor moleculare consideră moleculele drept sfere rigide şi energia de activare ca fiind exclusiv energie de translaţie. Se neglijează gradele de libertate interne. În procesul ciocnirii se transmite energie nu numai ca energie de translaţie ci şi de vibraţie sau chiar de rotaţie. Viteza de reacţie este mai mică decît cea calculată pe baza teoriei cinetice cînd are loc formarea unui compus endoterm care necesită o energie de activare suplimentară, cînd este necesară o energie de ionizare prealabilă reacţiei propriu-zise, cînd există forţe de respingere puternice între reactanţi, cînd este necesar ca moleculele să fie orientate într-un anumit fel în timpul ciocnirii, cînd moleculele dizolvantului au un puternic efect dezactivator, cînd are loc modificarea stării electronice a sistemului (de exemplu un schimb de multiplicitate la descompunerea oxidului de azot adică o restricţie cuantică), cînd au loc izomerizări *cis-trans* etc. Accelerarea reacţiilor

este provocată de apariţia unor compuşi exotermi anteriori reacţiei, de forţe de atracţie puternice între reactanţi, de distribuirea energiei de activare între grade de libertate interne ale moleculei.

Teoria ciocnirilor nu dă nici o informaţie clară asupra mecanismului de activare, asupra moleculei „reactive" numită şi complex de tranziţie. Completarea teoriei cinetice cu toţi factorii de mai sus reprezintă o încercare complicată.

TEORIA STĂRII DE TRANZIŢIE

Teoria stării de tranziţie, teoria complexului activat sau teoria vitezelor absolute de reacţie a fost iniţiată de R. Marcelin (1915), dezvoltată de H. Pelzer şi E. Wigner (1932). Într-o formă generală a fost dezvoltată de H. Eyring (1935), M. Polanyi etc. Teoria are avantajul că ia în considerare, cel puţin în principiu, toate mişcările interne ale moleculelor. Pe scurt, teoria consideră, că energia potenţială a moleculelor în timpul ciocnirii depinde de poziţia relativă a nucleelor. Există o configuraţie cu energie maximă (stare de tranziţie, complex activat) prin care sistemul trece de la reactanţi la produşi. Între moleculele iniţiale şi produşii reacţiei există o barieră de potenţial corespunzătoare energiei de activare. Viteza de trecere prin complexul activat prin sau pe lîngă bariera de energie potenţială corespunde vitezei de reacţie. Complexul activat se referă la molecule ce posedă suficientă energie pentru a reacţiona. Starea de tranziţie reprezintă un stadiu de energie maximă a moleculelor, pe cînd starea normală este un stadiu cu energie minimă faţă de componentele acestor molecule. Complexul activat are o viaţă scurtă, se rupe spontan cu viteză definită şi trece în produşii de reacţie. Prin urmare, energia cîştigată de o moleculă în procesul de ciocnire o transformă în moleculă activată. Urmează apoi o redistribuire a energiei între diversele grade de libertate ale moleculei activate pînă cînd molecula ia o configuraţie şi o stare cinetică internă care să-i permită să intre în reacţie.

Faza intermediară, starea activată între reactanţi şi produşi se aseamănă cu un munte de potenţial. Molecula primeşte energie prin şoc pentru a lua starea corespunzătoare piscului de potenţial. Din această stare se poate trece spontan fie în reactant fie în produs, fără un consum de energie.

Suprafeţe de energie potenţială. H. Eyring (1931) şi M. Polany (1931) au folosit mecanica statistică şi mecanica cuantică în studiul mecanismelor de reacţie. Este necesar să se cunoască configuraţia nucleelor cu minimum de energie potenţială, corelată cu energia de activare prin care sistemul trece de la reactanţi la produşi, viteza de trecere prin starea de tranziţie sau peste bariera de energie şi echilibrul statistic dintre reactanţi şi produşi.

Energia potențială a configurației nucleelor moleculelor care se ciocnesc, sau a celor stabile, se reprezintă grafic printr-o suprafață n-dimensională în spațiul $(n + 1)$ dimensional unde n este numărul de variabile independente necesare fixării poziției nucleelor. Cantitativ, rezultatele sînt discutabile, calitativ, suprafețele de energie potențială sînt la baza stării de tranziție.

Se consideră o reacție de tipul:

$$X + YZ \rightarrow X \ldots Y \ldots Z \rightarrow XY + Z \tag{176}$$

în care reacționează trei atomi X, Y și Z. Se admite că atomii se găsesc pe o linie dreaptă. F. London a arătat că această configurație este cea mai probabilă dacă electronii sînt în starea *s*. Cu această limitare se aleg drept coordonate, distanța X — Y, adică R_{XY} și Y — Z, adică R_{YZ}, presupunînd pe Y atomul intermediar. Energia electronică sau energia potențială E_{pot} se reprezintă în planul respectiv în funcție de aceste distanțe (fig. 350).

Punctul *a* reprezintă o configurație în care X este departe de molecula YZ, *d* corespunde unei configurații în care Z este departe de molecula XY, punctul *b* cînd cei trei atomi sînt separați și *c* cînd toți sînt apropiați ca într-o ciocnire a lui X cu YZ sau Z cu XY.

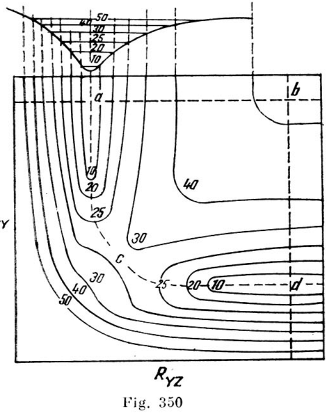


Fig. 350

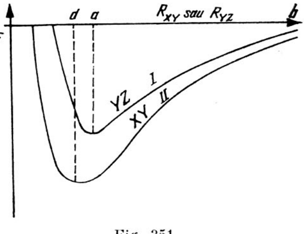


Fig. 351

O secțiune prin suprafața de energie potențială *ab* reprezintă curba *I* (fig. 352) a energiei potențiale a unei molecule biatomice, deoarece cu X departe, energia depinde numai de R_{YZ}, iar curba *II* o secțiune de la *b* la *d*,

presupunînd că energia de disociere a lui XY este mai mare şi distanţa internucleară mai mică decît pentru YZ.

Energia nu variază mult pe direcţia *ab* cu R_{XY} şi pe direcţia *bd* cu R_{YZ} deoarece acest caz corespunde mişcării atomilor Z sau X departe de moleculă. Deci în vecinătatea lui *a* şi *d* trebuie să existe o ,,vale'' iar în *b* un ,,platou'' de potenţial. Văile nu se pot lega decît prin ,,pasul'' sau ,,strunga'' din jurul lui *c*, fiindcă la apropierea lui X de YZ de a lui Z de XY, apare o forţă de repulsie van der Waals care face să crească energia. Platoul din dreapta şeii corespunde cazului cînd cei trei atomi sînt liberi. Reacţia urmează exclusiv trecerea prin pas, care corespunde unei energii de activitate minimă. Această forţă van der Waals determină energia de activare. Ea se datoreşte repulsiilor straturilor electronice interne. Calculele strict mecanic-cuantice ale suprafeţelor de energie potenţială se datoresc lui J. H i r s c h f e l d e r (1936) pentru sistemul H_3. Reacţia (176) corespunde mişcării din fig. 350 de la *a* la *d*, pe drumul liniei punctate care trece prin *c* şi care este drumul cel mai probabil, cu consumul cel mai mic de energie.

Variaţia energiei de-a lungul liniei punctate din fig. 350, numită coordonată de reacţie, este dată în fig. 352. Cînd reacţia este endotermă, căldura de activare trebuie să fie cel puţin egală cu căldura de reacţie. Înălţimea maximului este o măsură a energiei de activare. Fig. 353 repre-

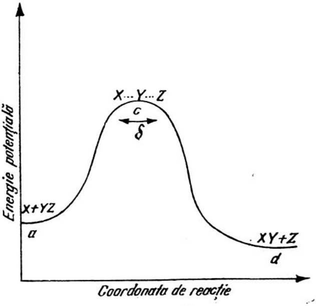


Fig. 352

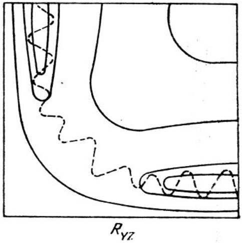


Fig. 353

zintă schematic cazul cînd pe lîngă mişcarea de translaţie intervine şi cea de vibraţie (curba punctată în zig-zag) în procesul apropierii atomului şi moleculei. Este posibil ca energia moleculei pe o vale să fie numai de translaţie, pe cînd după ce s-a format cealaltă moleculă, aceasta a preluat o parte din energia de translaţie sub formă de energie de vibraţie. Fig. 354 reprezintă cazul cînd prin ciocnire nu are loc o reacţie ci pur şi simplu un

transfer între energia de translație și cea de vibrație. Pentru o moleculă XYZ stabilă, care se poate naște, diagrama respectivă este dată în fig. 355. Pentru un număr mai mare de atomi diagramele sînt complicate (K. J. L a i d l e r și K. E. S h u l e r — 1951).

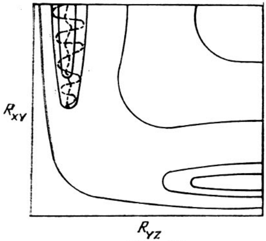


Fig. 354

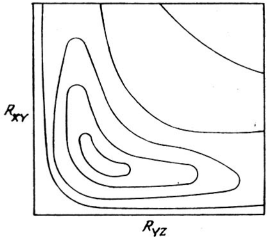


Fig. 355

Pentru o reacție între trei atomi liberi care suferă ciocniri „triple" în fig. 356 este dată curba reacției prin linie punctată. Trecerea de pe platoul (X + Y + Z) în valea (XY + Z) nu se face direct fiindcă molecula de tranziție XY s-ar reflecta pe peretele de potențial al acestei văi și s-ar disocia revenind pe platou. Sistemul trebuie să treacă mai întîi prin valea (X + YZ), care duce la o șa de activare, adică la o interacțiune adevărată cu Z și peste șa în valea (XY + Z). Se observă că energia cinetică relativă se transformă provizoriu în energie de vibrație.

Există multe reacții care decurg prin mecanismul stării de tranziție. Se vor analiza cîteva reacții de substituție (K. F. B o n h o e f f e r și A. F a r c a s, L. F a r c a s (1935), H. E y r i n g etc.), cu trei centre :

Reactanți	Complex de reacție	Produși	
A + B — C	= A ... B ... C =	A — B + C	(177)
H + H — H	= H ... H ... H =	H — H + H	(178)
Cl + H — H	= Cl ... H ... H =	Cl — H + H	(179)
I + H — H	= I ... H ... H =	I — H + H	(180)

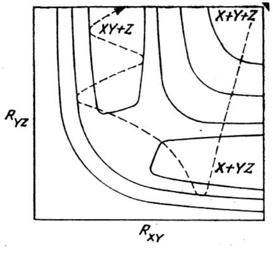


Fig. 356

Nu trebuie să se presupună că atomul A interacționează numai cu atomul B. Complexul de tranziție are un sistem unitar de electroni de valență care se formează din orbitalii tuturor atomilor participanți. În funcție de direcția din care se apropie molecula A de molecula AB, înălțimea maximului

de energie variază. F. London a arătat că maximul are valoarea cea mai mică atunci cînd A se apropie pe direcția axei moleculei AB. Prin această șa de energie, decurge reacția.

Forța motoare a reacției este determinată de formarea noii legături. Energia degajată la formarea noii legături este absorbită de procesul de rupere al vechii legături. Formarea noii legături și ruperea celei vechi are loc simultan în starea de tranziție. Energia de activare este minimă.

Cînd moleculele sînt biatomice, aceste reacții se numesc reacții de patru centre. H. Eyring a studiat teoretic amănunțit reacția de formare a acidului iodhidric. Este cert faptul că starea de tranziție trebuie să fie de așa natură încît să facă posibilă maximum de interacțiune. Acest complex de tranziție se poate reprezenta astfel:

$$\begin{matrix} H-H \\ \\ I-I \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} H \cdots H \\ \vdots \quad\; \vdots \\ I \cdots I \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} \qquad (181)$$

sub formă de trapez. Acesta reprezintă mecanismul prin care reacția decurge cu cea mai mică energie de activare.

Admițînd că are loc ruperea legăturii din molecula de hidrogen ar trebui ca energia de activare să fie cel puțin jumătate din energia de disociere a moleculei de hidrogen, adică $103/2 = 51,5$ kcal /mol pentru reacția (180), în ipoteza că atomii liberi se combină apoi fără energie de activare. Energia de activare a reacției (179) este numai 8,45 kcal/mol și a reacției (178) este numai 6,2 kcal/mol. Este sigur deci că reacțiile respective decurg prin complex activat.

Pentru reacția (181) se admite mecanismul:

$$1/2\ I_2 \rightleftarrows I \qquad (182)$$

$$I + H_2 \rightarrow HI + H \qquad (183)$$

Energia de disociere a moleculelor de iod fiind 36 kcal/mol, înseamnă că energia necesară pentru a forma un atom de iod este 18 kcal. Calculîndu-se energia de activare a reacției (183) s-a găsit 40 kcal. Deci, dacă reacția între moleculele de hidrogen și iod ar avea loc prin intermediul atomilor de iod conform reacțiilor (182) și (183) energia de activare a reacției (181) ar fi cel puțin $40 + 18 = 58$ kcal. Experimental se determină 41,6 kcal. Deci și în acest caz reacția (181) decurge prin mecanismul stării de tranziție, adică prin dublu schimb molecular.

Reacțiile asemănătoare, de formare a acidului bromhidric și în special clorhidric, decurg după un mecanism atomic (H. Eyring). Activarea necesară mecanismului atomic este suma liniilor a doua și a treia, pe cînd cea necesară mecanismului molecular este dată de prima linie (tabelul 219). În cazul acidului iodhidric este indicat un mecanism molecular fiindcă energia de activare prin mecanism atomic este mai mare (57 kcal) față de cea necesară mecanismului molecular (48 kcal). În cazul acidului clorhidric activarea datorită mecanismului atomic, necesită o energie de 36 kcal,

pe cînd cea necesară mecanismului molecular necesită o energie de 50 kcal. Apropierile moleculelor sînt limitate de suprapunerile straturilor electronice și de forțele de repulsie.

Tabelul 219. **Energia de activare a unor reacții, în kcal**

Reacția	Energia de activare pentru X		
	Cl	Br	I
$H_2 + X_2 = 2HX$	50	45	48
$\frac{1}{2}X_2 \rightarrow X$	28	23	17
$X + H_2 \rightarrow HX + H$	8	18	40
$H + X_2 \rightarrow HX + X$	0	0	0

Starea de tranziție corespunde unor valori ale distanțelor interatomice intermediare între distanțele normale ale moleculelor covalente și cele ce corespund razelor van der Waals. Pentru a apropia moleculele pînă la distanțele corespunzătoare stării de tranziție în care ele devin capabile de reacție, trebuie învinsă repulsia forțelor van der Waals. Energia respectivă se numește energie de activare. În cazul formării acidului iodhidric această schemă se prezintă ca în fig. 357.

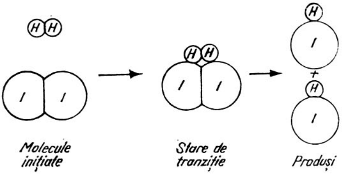


Fig. 357

Calculul vitezei de reacție pe baza mecanicii statistice. Probabilitatea ca o moleculă să fie în stare de energie E_i și să aibă ponderea statistică g_i este $g_i\, e^{-E_i/kT}$. Probabilitatea ca molecula să se afle în una sau alta din stările posibile, care posedă aceeași energie E_i este dată de suma :

$$\Sigma_i\, g_i\, \exp\,(-E_i/kT) = Q \qquad (184)$$

unde suma poartă numele de sumă de stare și se notează cu Q. Suma de stare pentru o moleculă este egală cu produsul tuturor sumelor de stare corespunzătoare diferitelor tipuri de mișcare (translație, rotație, vibrație) :

$$Q = Q_t\, Q_r\, Q_v \qquad (185)$$

Aceasta rezultă din faptul că energia poate fi reprezentată aproximativ ca suma :

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \tag{186}$$

şi fiecare exponenţială $e^{-E_i/\mathbf{k}T}$ poate fi reprezentată ca produsul : $e^{-E_t/\mathbf{k}T} \cdot e^{-E_r/\mathbf{k}T} \cdot e^{-E_v/\mathbf{k}T} \ldots$

Admiţînd o mişcare de translaţie cu energie continuă, suma (184) se poate transforma într-o integrală numită integrala de fază a statisticii clasice. Pentru un grad de libertate de translaţie (o coordonată x) această integrală devine :

$$\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^l e^{-m\dot{x}^2/2\mathbf{k}T}\, m\, \mathrm{d}\dot{x}\, \mathrm{d}x = \frac{(2\pi m\mathbf{k}T)^{1/2}}{h}\, l \tag{187}$$

unde l este distanţa în direcţia x pe care molecula de masă m se mişcă.

Integrala de fază a statisticii clasice pentru trei grade de libertate ale mişcării de translaţie furnizează suma de stare Q_t :

$$Q_t = \frac{(2\pi m\mathbf{k}T)^{3/2} V}{h^3} \tag{188}$$

unde V este volumul, iar h constanta lui M. Planck. Aceasta rezultă ca produsul a trei integrale de tipul (187).

Suma de stare a mişcării de rotaţie pentru o moleculă liniară (ale cărei nivele discrete dar suficient de apropiate pentru a fi toate excitate la temperatura de rotaţie) şi pentru două grade de libertate se scrie :

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I\mathbf{k}T}{h^2 \sigma} \tag{189}$$

unde I este momentul de inerţie şi σ este numărul de simetrie sau numărul de orientări echivalente în spaţiu. Pentru o moleculă neliniară cu trei grade de libertate şi trei momente principale de inerţie, A, B şi C se obţine :

$$Q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (\mathbf{k}T)^{3/2}}{h^3 \sigma} \tag{190}$$

Nivelele energiei de vibraţie sînt distanţate, astfel încît numai cîteva sînt ocupate. Suma de stare se evaluează ca o sumă şi nu ca o integrală. În cazul unei molecule diatomice cu un grad de libertate, asimilînd energia de vibraţie cu cea a unei oscilaţii armonice a unui oscilator armonic, se obţine :

$$Q_v = [1 - \exp(-h\nu/\mathbf{k}T)]^{-1} \tag{191}$$

şi pentru f grade de libertate de vibraţie :

$$Q_v = \prod_{i=1}^{f} [1 - \exp(-h\nu_i/\mathbf{k}T)^{-1} \tag{192}$$

Energia electronică nu participă la suma de stare, deoarece de obicei la echilibrul termic se ocupă numai nivelul electronic cel mai stabil, care uzual este o stare de singlet.

Valorile sumelor de stare pe grade de libertate și pentru o temperatură de 300—500°K sînt pentru Q_t de ordinul $10^8 - 10^9$ (notat și f_t) și depinde de $T^{1/2}$. Pentru Q_r se obține ordinul : $10^1 - 10^2$ (notată și f_r) și depinde de $T^{1/2}$, iar pentru Q_v se obține valoarea $10^0 - 10^1$, notat f_v și depinde de T^0 pînă la T^1. În general, $f_t \gg f_r \gg f_v$.

Pe baza celor de mai sus se poate deduce viteza de reacție. Energia în funcție de coordonata de reacție este minimă. Energia în raport cu variația tuturor celorlalte coordonate este mai mare decît cea în raport cu coordonata de reacție. Starea de tranziție corespunde maximului curbei energiei potențiale (fig. 352) pe o distanță arbitrară δ ($\sim$1 Å) de-a lungul coordonatei de reacție cînd are loc variația tuturor celorlalte coordonate de vibrație normale de translație și rotație ale centrelor maselor sistemului. Nivelele stării de tranziție se găsesc deasupra energiei potențiale a stării inițiale din cauza semicuantei de vibrație datorită mișcării în alte coordonate. Energia E_0 este energia de activare la zero absolut. La echilibru, concentrația complexului activat este C^*.

Viteza medie $\bar{v}$ a complecșilor activați care evoluează spre produși finali este :

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty \exp\,(-m^*\,\dot{x}^2/2\,\mathbf{k}T)\,\dot{x}\,d\dot{x}}{\int_0^\infty \exp\,(-m^*\,\dot{x}^2/2\,\mathbf{k}T)\,d\dot{x}} = (2\,\mathbf{k}T/\pi\,m^*)^{1/2} \tag{193}$$

unde m^* este masa complexului activat în mișcare pe coordonata de reacție. Timpul mediu de trecere prin starea de tranziție se obține din relația :

$$\frac{\delta}{\bar{v}} = \delta\left(\frac{\pi\,m^*}{2\,\mathbf{k}T}\right)^{1/2} \tag{194}$$

și viteza de reacție exprimată în număr de complecși activați ce se deplasează prin starea de tranziție pe unitatea de volum și de timp devine :

$$v = \frac{(C^*/2)}{\delta\,(\pi\,m^*/2\,\mathbf{k}T)^{1/2}} = \frac{C^*}{\delta}\left(\frac{\mathbf{k}T}{2\,\pi\,m^*}\right)^{1/2} \tag{195}$$

Deși relația (195) se referă la o reacție de echilibru (deci pentru reacția inversă este valabilă tot o formulă de acest tip) totuși și în cazul unui echilibru între reactanți și moleculele activate care se deplasează spre dreapta coordonatei de reacție se aplică aceeași formulă.

Se evaluează concentrația complexului activat C^* în funcție de concentrația experimentală a reactanților. Pentru o reacție de tipul :

$$aA + bB + \ldots . \rightleftarrows M^* \tag{196}$$

M^* reprezintă complexul activat. Aplicînd legea maselor și rezolvînd în raport cu C^*, se obține constanta de echilibru.

$$K = \frac{C^*_{M^*}}{C^a_A\, C^b_B} \ldots . \tag{197}$$

de unde :

$$C^*_{M^*} = KC^a_A\, C^b_B \tag{198}$$

și substituind în relația (195) se obține :

$$v = (\mathrm{K}/\delta)\ (\mathbf{k}T/2\,\pi\, m^*)^{1/2}\, C^a_A\, C^b_B \ldots . \tag{199}$$

sau

$$v = k_r\, C^a_A\, C^b_B \ldots \tag{200}$$

de unde :

$$k_r = (K/\delta)\ (\mathbf{k}T/2\,\pi\, m^*)^{1/2} \tag{201}$$

Se observă că ordinul reacției elementare este $a + b + \ldots$ același ca și molecularitatea. Admițînd că trecerea complexului de tranziție prin bariera de potențial de lungime δ de-a lungul coordonatei de reacție se face cu o energie potențială constantă și este asemănătoare unui grad de libertate de translație, se poate conchide că acest grad de libertate special contribuie la suma de stare cu un factor $(2\pi\, m^*\, \mathbf{k}T)^{1/2}\, (\delta/h)$. Dacă $Q^*_0\, (2\pi m^*\ \mathbf{k}T)^{1/2}\, (\delta/h)$ este suma de stare totală pe unitatea de volum pentru complexul activat (unde Q^*_0 include contribuția tuturor gradelor de libertate cu excepția celui corespunzător coordonatei de reacție), constanta de echilibru se scrie :

$$K = \frac{Q^*_0\, (2\,\pi m^*\, \mathbf{k}T)^{1/2}\, (\delta/h)\, \exp\,(-E_0/RT)}{Q^{\circ a}_{\mathrm{A}}\, Q^{\circ b}_{\mathrm{B}} \ldots} \tag{202}$$

Substituind în relația (201) se obține :

$$k_r = \frac{(2\,\pi m^*\, \mathbf{k}T^{1/2}\, (\delta/h)}{\delta} \cdot \left(\frac{\mathbf{k}T}{2\,\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{Q^*_0\, e^{-\frac{E_0}{RT}}}{Q^{\circ a}_{\mathrm{A}}\, Q^{\circ b}_{\mathrm{B}} \ldots} =$$

$$= \frac{\mathbf{k}T}{h}\, \frac{Q^*_0}{Q^{\circ a}_{\mathrm{A}}\, Q^{ab}_{\mathrm{B}} \ldots} \exp\ (-E_0/RT) = \frac{\mathbf{k}T}{h}\, K^* \tag{203}$$

unde notațiile sînt evidente, iar $\frac{\mathbf{k}T}{h}$ se numește factor universal de frecvență. Trebuie exprimat K^* și Q în funcție de cantitățile experimentale. Ținînd seama de $Q^0_A = \frac{Q_A}{V}$ (unde Q^0_A se referă la starea standard și cu ecuațiile (185 — 192) se poate calcula Q^0_A pentru o moleculă stabilă ca A. Constantele moleculare (momente de inerție, frecvențe de vibrație) se obțin din date spectroscopice. Q^*_0 se poate scrie deși momentele de inerție și frecvențele de vibrație nu se cunosc experimental, însă se pot determina teoretic dacă suprafața de energie potențială pentru starea de tranziție este calculată suficient de exact.

Din cauza lipsei de detaliu asupra suprafețelor de energie potențială se folosește simplu ordinul de mărime al sumelor de stare (v. p. 934) pentru a estima constante de viteză.

Pentru o reacție bimoleculară între două molecule poliatomice A și B cu n_A și n_B atomii și admițînd că nici moleculele și nici complexul activat nu sînt liniare, rezultă pentru fiecare, trei grade de libertate de rotație. Sumele de stare necesare se pot scrie:

$$Q^0_A = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A-6}\;; \quad Q^0_B = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_B-6}\;; \quad \text{și} \quad Q^*_0 = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A+3n_B-7} \tag{204}$$

în ultima relație ținîndu-se seama de coordonata de reacție. Substituind relația (204) în (203) și reducînd f_t etc. între diferite specii, avînd în vedere că reprezintă numai ordinul de mărime, se obține:

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3}\exp\,(-E_0/RT) \tag{205}$$

și pentru $T \simeq 300 - 500°K$ și valorile lui f de la p. 940 se obține:

$$k_r \cong 10^{-15}\; e^{-E_0/RT}\,\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \tag{206}$$

Pentru o reacție bimoleculară între două molecule diatomice, ce formează un complex neliniar ca în cazul $H_2 + I_2 = 2HI$ se obține o viteză de reacție:

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{f_v^3}{f_t^3 f_r}\exp\,(-E_0/RT) = 10^{-13}\exp\,(-E_0/RT) \tag{207}$$

Avînd în vedere că pentru H_2, f_t este de 10 ori mai mic decît pentru I_2 sau complexul $H_2 - I_2$, valoarea k_r devine:

$$k_r = 10^{-10}\, e^{-E_0/RT} \tag{208}$$

Această expresie este de același ordin de mărime ca și cel prevăzut prin teoria ciocnirilor.

Formularea termodinamică a vitezelor de reacție. Starea de tranziție poate fi considerată ca o moleculă, cu toate proprietățile unei substanțe, în echilibru cu moleculele reactanților :

$$\text{Reactanți} \rightleftarrows \text{Stare de tranziție} \rightarrow \text{Produși} \tag{209}$$

Între constanta de viteză și constanta de echilibru K^* s-a demonstrat cu ajutorul mecanicii statistice că există relația (203). Întrucît K^* este analogă unei constante de echilibru, se pot scrie relații termodinamice asemănătoare celor cunoscute care leagă constanta de echilibru de funcțiile termodinamice. Energia liberă de activare standard, ΔF_0^* se poate scrie :

$$\Delta F_0^* = -RT \ln K^* \quad \text{sau} \quad K^* = e^{-\Delta F_0^*/RT} \tag{210}$$

În această reacție, ΔF_0^* mai reprezintă energia liberă standard de formare a stării de tranziție considerată ca o moleculă. Prin definiție, entalpia de activare ΔH_0^* este :

$$\Delta H_0^* = \frac{RT^2 \,\mathrm{d} \ln K_p^*}{\mathrm{d}T} \tag{211}$$

Ținînd seama de molecularitatea n a reacției se poate scrie :

$$K_p^* = K_c^* (RT)^{1-n} \tag{212}$$

de unde :

$$\Delta H_0^* = \frac{RT^2 \,\mathrm{d} \ln K_c^*}{\mathrm{d}T} - (n-1)\ RT \tag{213}$$

De asemenea se poate defini entropia de activare ΔS^* prin relația :

$$\Delta S_0^* = \frac{\Delta H_0^* - \Delta F_0^*}{T} \tag{214}$$

cu care :

$$K^* = e^{-\Delta F_0^*/RT} = e^{\Delta S_0^*/RT}\, e^{-\Delta H_0^*/RT} \tag{215}$$

Constanta de viteză se scrie :

$$k_r = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{-\Delta F_0^*/RT} \quad \text{sau} \quad \mathrm{k}_r = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{\Delta S_0^*/R}\ e^{-\Delta H_0^*/RT} = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) k^* \tag{216}$$

Mărimile ΔF_0^*, ΔH_0^* și ΔS_0^* se referă la starea standard a complexului de tranziție.

Relația între ΔH_0^* și diferite tipuri de energie de activare. Se definește energia de activare E_a prin relația lui S. Arrhenius:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_r}{\mathrm{d}T} = -\frac{E_a}{RT^2} \tag{217}$$

Din relațiile (213) și (216) urmează pentru o reacție între gaze:

$$\Delta H_0^* = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k_r}{\mathrm{d}T} - RT - (n-1)\ RT \text{ sau } \Delta H_0^* = E_a - nRT \tag{218}$$

unde n este molecularitatea (și ordinul) de reacție. Pentru o reacție în soluție se poate scrie:

$$\Delta H_0^* = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln K^*}{\mathrm{d}T} = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k_r}{\mathrm{d}T} - RT \text{ sau } \Delta H_0^* = E_a - RT \tag{219}$$

Se poate face o corelație între ΔH_0^*, E_a și energia teoretică de activare E_0, numai dacă se cunoaște în detaliu dependența de temperatură a sumelor de stare. Se admite relația:

$$k_r = A_1 T^m\ e^{-E_0/RT} \tag{220}$$

unde constanta A_1 (independent de T și m) se calculează în teoria complexului activat pentru diferite tipuri de reacții. Aplicînd logaritmii se obține:

$$\ln k_r = -\frac{E_0}{RT} + m\ln T + \ln A_1 \tag{221}$$

Diferențiind în raport cu T, presupunînd pe E constant și egalînd cu relația (217) se obține:

$$\frac{E_0}{RT^2} + \frac{m}{T} = \frac{E_a}{RT^2} \text{ sau } E_0 = E_a - mRT \tag{222}$$

și din relațiile (218) și (222) se obține pentru gaze:

$$\Delta H_0^* = E_0 + (m - n)\ RT \tag{223}$$

și pentru soluții:

$$\Delta H_0^* = E_0 + (m - 1)RT \tag{224}$$

Fiindcă m este de obicei negativ se obține pentru cele trei feluri de energie de activare:

$$\Delta H_0^* < E_a < E_0 \tag{225}$$

Interpretarea entropiei de activare. Pentru o reacţie bimoleculară se poate face următoarea corelaţie:

$$k_r = pZ\ e^{-E_0/RT} \tag{226}$$

şi

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h} \exp\ (\Delta S_0^*/R)\ \exp\ (-\Delta H_0^*/RT) \tag{227}$$

şi fiindcă

$$e^{-E_0/RT} \approx e^{-\Delta H_0^*/RT}$$

urmează că:

$$\frac{\mathbf{k}T}{h}\ e^{\Delta S_0^*/R} \approx PZ \tag{228}$$

unde P este factorul steric şi folosind relaţiile (223) şi (224) se obţine mai exact:

$$\frac{\mathbf{k}\,T}{h} e^{\Delta S_0^*/R}\ e^j = PZ \tag{229}$$

unde $j = 2 - m$ sau $1-m$ (pentru o reacţie gazoasă sau în soluţie). Fiindcă $\frac{\mathbf{k}T}{h} \approx 10^{13}\ s^{-1}$ şi $Z \approx 10^{14} - 10^{15}\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ şi $e^j \approx 10$, urmează că:

$$\exp\ (\Delta S_0^*/R) \approx P. \tag{230}$$

cînd starea standard pentru ΔS_0^* este 1 mol/cm³. Factorul steric P creşte cu ΔS_0^*. Pentru o reacţie bimoleculară între molecule poliatomice, ΔS_0^* cu 1 mol/cm³ ca stare standard, este de aşteptat să fie negativ, datorită probabilităţii descrescînde, asociată cu schimbul gradelor de libertate de rotaţie în grade de libertate de vibraţie. Factorul $e^{\Delta S_0^*/R}$ determină faptul dacă reacţia este mai rapidă sau mai înceată. Dacă ΔS_0^* este pozitiv, aceasta corespunde unei probabilităţi mari a complexului activat, reacţia se dezvoltă mai repede. Dacă ΔS_0^* este negativ complexul activat este mai puţin probabil, viteza este mai mică. Pentru reacţii bimoleculare valoarea lui P este dată în tabelul 220, împreună cu factorul de frecvenţă. Teoria din capitolele precedente se poate verifica în cazul unei reacţii simple, atît în fază gazoasă (tabelul 221) cît şi lichidă.

Dacă se notează cu k_0 viteza de reacţie pentru o reacţie bimoleculară în soluţie ideală, atunci într-o soluţie reală:

$$k = k_0 \frac{f_A\, f_B}{f^*} \tag{231}$$

Tabelul 220. **Factori de frecvență și sterici pentru diferite tipuri de complecși activi**

Reacția	Factorul de frecvență — formula	Factorul de frecvență — valoarea	Exponentul lui T	Factorul steric P — formula	Factorul steric P — valoarea
Doi atomi	$\frac{kT}{h} \cdot f_r^2/f_t^3$	$10^{10}-10^{-9}$	½	1	1
Atom+moleculă liniară, complex liniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^2}{f_t^3}$	$10^{-12}-10^{-11}$	−1 ½la ½	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	10^{-2}
Atom+moleculă liniară, complex neliniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v f_r}{f_t^3}$	$10^{-11}-10^{-10}$	0 la ½	$\frac{f_v}{f_r}$	10^{-1}
Două molecule liniare, complex liniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^4}{f_t^3\ f_r^2}$	$10^{-14}-10^{-13}$	−3/2 la ½	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^4$	10^{-4}
Două molecule neliniare, complex neliniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3}$	$10^{-15}-10^{-14}$	−2 la1/2	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$	10^{-5}

Tabelul 221. **Factori preexponențiali, energii și entropii de activare pentru unele reacții**

Reacții	A cm³/mol. s.	E_a kcal/mol	ΔS^* cal/mol. °K
Bimoleculare			
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1 \cdot 10^{14}$	40,0	2
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$1 \cdot 10^{13}$	44,0	0
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl$	$9 \cdot 10^{12}$	24,0	−3
Trimoleculare	A $cm^6 \cdot mol^{-2}\, s^{-1}$	E_a kcal	
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$8 \cdot 10^{9}$	0 sau neg.	—
$H + H + H \rightarrow H_2 + H$	$2 \cdot 10^{16}$	0	—
Monomoleculare	A, s^{-1}	E_a kcal	
Oxidul de propilenă	$1.2 \cdot 10^{14}$	58,0	6

unde $\frac{f_A \cdot f_B}{f^*}$ se numește coeficient de activitate cinetic.

Prin coeficienții de activitate intervine influența tăriei ionice, efecte primare și secundare de sare etc. Se observă de aici complexitatea fenomenelor cinetice.

MECANISME DE REACŢIE

Există două categorii fundamentale de reacţii : reacţii cu transfer de electroni şi reacţii în care se rup sau se formează legături covalente.

Reacţiile ce implică ruperea unei legături covalente sînt de două feluri : omolitice sau eterolitice. Ruperea are loc omolitic atunci cînd se formează atomi sau radicali liberi. Ruperea se face eterolitic atunci cînd apar ioni sau molecule cu perechi de electroni neparticipanţi. Reacţiile omolitice decurg în fază gazoasă omogenă, cît şi în soluţie în dizolvanţi neionizanţi. Reacţiile eterolitice decurg în fază lichidă în dizolvanţi ionizanţi. Energia de disociere a legăturii covalente în ioni este mai mică decît cea de disociere în radicali liberi. În reacţiile omolitice atomii sau radicalii liberi conţin un orbital ocupat numai parţial cu un singur electron şi de aceea sînt foarte reactivi.

Se notează cu R un radical, iar cu A şi B atomi sau grupe monovalente ce pot fi legate de R. Se pot scrie două mecanisme pentru reacţiile de substituţie :

$$B: + R - A \rightarrow B - R + :A \tag{232}$$

$$B + R - A \rightarrow B - R + A \tag{233}$$

În reacţia (232) reactivul B : cu o pereche de electroni neparticipanţi are afinitate pentru nucleul unui atom sărac în electroni şi dacă polaritatea legăturii B — R este de aşa natură încît R este sărac în electroni, legătura se rupe formîndu-se una nouă prin eliminarea lui : A cu toţi electronii săi. Reactantul B se numeşte nucleofil şi reacţia (232) se numeşte substituţie nucleofilă (notată SN).

În reacţia (233) atomul B are afinitate pentru o pereche de electroni, este un reactant electrofil şi reacţia este o substituţie electrofilă (notată SE) — (A. Lapworth, R. Robinson,) C. K. Jngold — — 1925 — 1933). Reactanţii nucleofili (anionoizi) sînt adesea anioni şi cei electrofili (cationoizi) sînt adesea cationi.

Substituţia nucleofilă a cărei cinetică este de ordinul doi se numeşte substituţie nucleofilă bimoleculară (notaţie SN2) :

$$B:^- + R - A \rightarrow B \ldots R \ldots A \rightarrow B - R + A^- \tag{234}$$

Substituţia nucleofilă la care numai unul dintre reactanţi este determinant de viteză, care decurge deci, după un mecanism monomolecular se numeşte substituţie nucleofilă monomoleculară (notaţia SN1)

$$R - A \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + A^- \tag{235}$$

$$R^+ + :B^- \xrightarrow{\text{rapid}} R - B \tag{236}$$

Etapa determinantă este deci ruperea legăturii R — A care depinde mai ales de puterea de solvatare a dizolvantului. Deci substituția nucleofilă depinde de structura radicalului R, de natura substituentului A care se elimină, de natura reactantului şi a dizolvantului.

Reacția de schimb izotopic :

$$[Pt(H_2O)Cl_3]^- + Cl^{x-} \rightarrow [Pt(H_2O)Cl_2Cl^x]^- + Cl^-$$

are loc cu o viteză de reacție :

$$v = k\,[Pt(H_2O)Cl_3^-]$$

adică este de ordinul întîi în raport cu ionii complecşi. Deoarece hidroliza ionului $[Pt(H_2O)\,Cl_3]^-$ este mult mai lentă decît schimbul cu ionul de clor, această reacție nu se produce prin intermediul unui acvoion. În consecință reacția de schimb decurge după un mecanism SN 1.

În reacțiile ionilor complecşi cu ionii HO^- s-au găsit viteze de reacție de ordinul doi SN2.

$$[Co(NH_3)_4XH_2O]^{2+} + HO^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_4XOH]^+ + H_2O$$

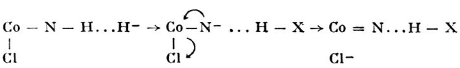
În aceste reacții cu hidroxidul se formează un compus intermediar determinant de viteză. În treapta a doua se formează o bază conjugată sau un aminocomplex care apoi evoluează rapid în compusul final (F. J. Garrick — 1937). Un astfel de mecanism se notează SN1CB (substituție nucleofilă, unimoleculară, baza conjugată) :

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + HO^- \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + H_2O \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_5OH]^{2+}$$

Interacțiunea de natură electrostatică permite legăturii N—H să se labilizeze suficient ca să formeze o legătură cu ionul central şi să expulzeze clorul :



Un astfel de mecanism se notează SN1 IP (disociere unimoleculară a unei perechi de ioni). Există şi reacții SN2 IP.

În reacția de mai sus a avut loc o deplasare de electroni notată cu o săgeată (J. Allan, A. E. Oxford, R. Robinson, J. C. Smith 1926). Capul săgeții marchează un centru negativ care poate fi înzestrat uşor cu o pereche de electroni. El este un centru de activitate nucleofilă şi un punct în care un reactiv electrofil poate ataca. La fel coada săgeții

marchează un centru de activitate electrofilă și un punct în care un reactiv nucleofil poate ataca.

În acidul clorhidric deplasarea sarcinii electrice se notează H ⇀ Cl și se numește efect inductiv (notat I-efect). O deplasare de electroni poate avea loc ca urmare a unui efect tautomer (notat T-efect) sau de rezonanță (notat *R*-efect). Capul și coada săgeții reprezintă și în aceste cazuri centre de activitate nucleofilă și respectiv electrofilă.

Mecanismul SN1 admite că reacția de ionizare este determinantă de viteză, care necesită un consum de energie de 200—300 kcal. Cu o astfel de energie de activare viteza de reacție este practic instantanee. Acest tip de reacții nu se produc în fază gazoasă unde ar fi valabile cele de mai sus ci în soluție unde consumul de energie necesar ionizării este compensat de energia degajată la solvatare.

Mecanismul SN1 și rolul dizolvantului a fost explicat de M. Polanyi. Fig. 358 (curba *I*) prezintă energia potențială a unei molecule R—A, energia celor doi ioni R^+ și A^- în soluție (*II*) și în stare gazoasă (*III*). Minimul curbei *I* reprezintă starea de stabilitate maximă a moleculei normale și minimul curbei *III* reprezintă cei doi ioni la distanța de echilibru. Molecula stabilă nu poate atinge curba *III* din cauza faptului că aceasta poate evolua altfel cu un consum mai mic de energie. În soluție molecula își poate mări distanța internucleară de la r_e pînă la r_a. Energia moleculei în punctul r_a se numește energie de activare. În acest punct întîlnește curba *II* cînd ionii formați pierd o parte din energia lor prin solvatare. Solvatarea stabilizează ionii cu cît distanța dintre ei este mai mare. Diferențele dintre curbele *II* și *III* reprezintă energiile de solvatare ale ionilor.

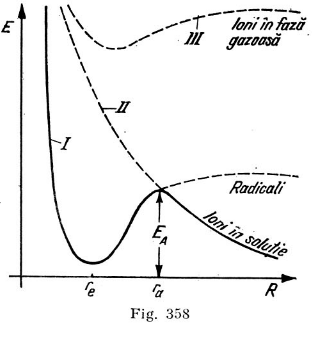


Fig. 358

În cazul mecanismului SN2 dizolvantul cu putere de solvatare mare ușurează apariția de sarcini, inhibă dispariția de sarcini și inhibă slab distribuția sarcinii între două centre diferite ale stării de tranziție. Deci dizolvantul acționează asupra stării de tranziție (C. K. Jngold, E.D. Hughes).

Există și substituții electrofile (SE).

Reacțiile de eliminare pot avea și ele loc după un mecanism unimolecular (notație E1) sau bimolecular (notație E2).

Un număr mare de reacții din chimia anorganică au loc cu transfer de 1 sau 2 electroni. Reacțiile de oxido-reducere sînt foarte rapide.

Cînd pe lîngă transferul de electroni are loc şi transferul unui element, ele prezintă o importanţă mult mai mare pentru studiul mecanismului de reacţie. De exemplu, reacţia dintre un clorat şi un sulfit este o reacţie redox cu transfer de un electron şi un atom de oxigen, sau o reacţie de substituţie nucleofilă la sulfit de către un atom al cloratului:

$$^{2-}O_3S : O-\underset{\underset{O}{|}}{Cl}-O^- \rightarrow SO_4^{2-} + ClO_2^-$$

Există cazuri cînd transferul de electroni are loc lent, ceea ce indică nu numai transferul unui electron ci şi redistribuirea electronilor în orbitali *d*.

Mecanismul reacţiilor de oxido-reducere. Reacţiile cu transfer de electroni (reacţii între atomi sau radicali care formează covalenţe, reacţii la electrozi, de oxido-reducere), au energii de activare foarte mici, sînt foarte rapide.

Metodele cinetice, metodele chimice şi metodele de schimb izotopic au permis elucidarea mecanismului multor reacţii anorganice cu transfer de electroni.

Reacţiile în care are loc schimbul unui electron se numesc monoelectronice, iar cele ce schimbă doi electroni bielectronice. Astfel de exemplu sînt:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow Co^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_3$$

$$Fe^{3+} + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Transferul de electroni se explică prin suprapunerea orbitalilor, prin pătrunderea electronului prin sfera exterioară de liganzi sau de solvatare sau prin sfera interioară de liganzi sau prin punte de ligand.

Reacţiile redox sînt influenţate de structura învelişului de liganzi şi de solvatare şi de starea de spin.

Principiul lui J. F r a n c k şi E. U. C o n d o n arată că tranziţia electronică are loc mai rapid decît vibraţia atomilor. Cu alte cuvinte, în procesul de transfer al electronului nu se schimbă structura combinaţiei. Pentru ca transferul să aibă loc este necesar ca în cursul vibraţiei cele două configuraţii ale formei oxidante şi reduse să aibă structuri apropiate. În acest caz transferul are loc rapid. Dacă structura combinaţiilor care reacţionează diferă mult, este necesară o energie de activare spre a reorganiza combinaţiile spre a le aduce în stare reacţionabilă. Necesitatea reorganizării unei energii de activare încetineşte procesul.

Astfel de exemplu în reacţia de oxido-reducere între ionii Fe^{2+} şi Fe^{3+} distanţa Fe—O din ionul $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ este 2,21 Å şi în ionul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ este 2,05 Å. Pentru a aduce cei doi ioni într-o stare de vibraţie ce corespunde unei distanţe medii de 2,13 Å este necesară o energie de

circa 15 kcal, energie apropiată de cea experimentală. Această reacţie este lentă din cauza reorganizării liganzilor.

Reacţia între hexacianoferatul (III) de potasiu şi hexacianoferatul (II) de potasiu este o reacţie rapidă deoarece distanţele Fe-C în cei doi complecşi sînt aproape identice.

Se ştie din mecanica cuantică faptul că tranziţiile electronice între stări cu spin diferit sînt interzise. Deci pentru ca o tranziţie electronică să poată avea loc este necesar ca spinul total sau multiplicitatea celor două stări energetice să fie egală. Transferul de electroni este lent atunci cînd se schimbă şi starea de spin.

Astfel de exemplu schimbul electronului între hexaaminocobaltatul (II) de potasiu şi hexaaminocobaltatul (III) de potasiu, are loc foarte lent ($k<10^{-10}$ l·mol^{-1}·s^{-1}). Cobaltul trivalent are spinii împerecheaţi, pe cînd cobaltul divalent are trei electroni neîmperecheaţi. Pentru ca transferul de electroni să aibă loc este necesar ca unul din ioni să treacă într-o stare excitată.

În cazul liganzilor cu cîmp puternic distanţa între nivelele T_{2g} şi E_g este mare şi este necesară o energie mare pentru a excita un electron de pe nivelul T_{2g} pe nivelul E_g.

În cazul liganzilor cu cîmp slab, distanţa nivelelor T_{2g} şi E_g este mică, excitarea se poate face mai uşor şi viteza de reacţie devine mare.

Viteza de schimb a electronului între hexaacvocobaltatul (II) de potasiu şi hexaacvocobaltatul (III) de potasiu este mare ($k = 0{,}75$ l·mol^{-1}·s^{-1}).

H. Taube (1959) a arătat că mecanismul reacţiilor redox al ionilor complecşi ai metalelor de tranziţie este de două tipuri: prin sfera exterioară şi prin sfera interioară.

Transferul electronilor între ioni complecşi inerţi la substituţie trebuie să se facă prin sfera exterioară de liganzi şi eventual printr-un strat de molecule de apă pentru ca electronul să ajungă la ligand. Moleculele interpuse se comportă uneori ca un conductor de electroni şi uneori ca o barieră de potenţial. Bariera de potenţial poate fi străbătută prin efect tunel. Cu ajutorul teoriei G. Gamow s-a făcut o corelaţie între transparenţa barierei şi constantele de viteză. Ionii de semn contrar micşorează repulsia electrostatică dintre ionii reactanţi, mai ales cei cu volum mic. Viteza de reacţie creşte în urma acestui efect catalitic.

În acest caz sferele de coordinaţie ale celor doi reactanţi rămîn intacte. Electronul se transmite de-a lungul liganzilor.

Reacţiile prin sfera exterioară au loc cu reactanţi inerţi la substituţie pentru care transferul de electroni este mult mai rapid. Ca reacţii cu transfer de un electron prin mecanismul sferei exterioare se citează reacţia dintre $[Cr(dipy)_3]^{2+}$ şi ionii $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde X = Cl, Br, iar dipy = dipiridil.

Reacţia cu transfer de un electron între permanganat MnO_4^- şi manganat MnO_4^{2-} depinde de prezenţa unor cationi. Este fără îndoială că aceşti

cationi se încorporează în complexul activat şi favorizează transferul de electroni în mod specific :

$$O_3MnO^- \ldots . Cs^+ \ldots . OMnO_3^{2-}$$

Procesul de oxido-reducere poate avea loc prin intermediul unui ligand comun din sfera interioară a celor doi ioni care reacţionează (H. Taube). Rolul de punte poate fi îndeplinit de liganzi care posedă două perechi de electroni neparticipanţi şi de liganzi organici bidentaţi cu duble legături conjugate.

Astfel de exemplu ionul $[(Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde ($X = Cl^-$, Br^-) este redus de ionul $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Primul ion este inert la substituţie al doilea este labil. Aceasta uşurează formarea punţii :

$$[(NH_3)_6Co \ldots . X \ldots . Cr(H_2O)_5]^{4+}$$

Ionul de clor se deplasează de la dreapta la stînga pe cînd electronul se deplasează de la stînga la dreapta.

Exemple de reacţii de oxido-reducere care au loc prin mecanismul sferei interioare sînt între ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ şi $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ unde $X = F^-$, Cl^-, Br^-, I^-. Constanta de viteză a acestora este $k = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$, $5{,}1 \cdot 10^{-2}$, 0,32 şi 5,5 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Vitezele de reacţie diferite au fost puse în corelaţie cu complecşi activaţi diferiţi. Aici este vorba ca ionii F^-, Cl^-, Br^-, I^- să-şi manifeste caracteristicile lor diferite din moment ce complexul activat este de tipul celui indicat mai sus în care ionul halogen este un ligand comun, o punte între cei doi ioni complecşi.

ATOMI ȘI RADICALI LIBERI

Numele de radical a fost introdus de A. L. Lavoisier (1789) şi înseamnă rădăcină (*radix, radicalis* în latină).

Lucrările lui E. Frankland (1860) au arătat că radicalii liberi există. Victor Meyer (1880) a demonstrat că vaporii unor metale ca sodiu, mercur, zinc, sînt formaţi din atomi liberi şi că molecula de iod se disociază în atomi liberi de iod. M. Gomberg (1900) a descoperit primul radical liber suficient de stabil, trifenilmetilul. J. Langmuir a obţinut hidrogenul atomic prin disociere termică, iar R. W. Wood (1922) l-a preparat prin descărcări electrice. F. W. Aston (1925) şi Thomson (1925) au lăsat să treacă un flux de electroni prin vapori de hidrocarburi care se disociază sub şocul electronilor dînd radicali.

Lucrările lui F. A. Paneth (1929—1935) asupra disocierii termice a compuşilor organo-metalici au fost îmbogăţite de F. O. Rice (1932) şi colaboratorii lui. Cu ajutorul razelor ultraviolete R. G. Pearson (1934—1937) a obţinut radicali organici destul de instabili ca C_6H_5. J. C. Polanyi (1930) a preparat radicali liberi prin acţiunea vapori-

lor de sodiu asupra halogenurilor organice. Radicalii liberi cu structură complicată se pot obține în stare concentrată, cei simpli se obțin numai foarte diluați.

Există o clasă de radicali liberi cu electroni impari ce apar într-o ruptură omolitică. Acești radicali sînt paramagnetici. A doua clasă conține un dublet neparticipant care a apărut în ruptură omolitică ca electroni impari. Aceștia se pot rearanja ca o legătură π. Grupa respectivă este diamagnetică dacă are loc împerecherea sau paramagnetică dacă rămîn electronii impari.

Un atom liber conține un electron impar. De exemplu în reacția de disociere termică a clorului apar atomi liberi de clor care conțin cîte un electron impar.

Un radical liber este o moleculă sau un ion care conține unul sau mai mulți electroni impari. Cînd ruperea unei legături covalente are loc cu formare de grupe neîncărcate apar radicali cu electroni impari. Cînd ruperea unei legături covalente se face cu reținerea dubletului de unul din produși, apar ioni radicalici a căror descărcare furnizează radicali. Cînd legătura covalentă se formează prin cedarea și acceptarea unui dublet, la ruperea ei electronii se pot împărți între cei doi produși, rezultînd ioni radicalici. Cînd la ruperea legăturii covalente electronii sînt reținuți de donor rezultă molecule neutre.

Atomi și radicali liberi obținuți prin disociere termică. Prin măsurători de densitate, prin studii de conductibilitate calorică, prin determinări spectrale ale căldurii de disociere s-a putut cerceta starea echilibrelor de disociere ale moleculelor biatomice.

Temperatura de disociere a unei molecule diatomice depinde de energia de disociere a moleculei. Pentru un echilibru :

$$A_2 \rightleftarrows 2A + \Delta H \tag{237}$$

starea sa se poate cerceta determinînd densitatea d, la fiecare temperatură și comparînd-o cu densitatea teoretică D. Dacă se notează gradul de disociere cu α, numărul total de particule după disociere este :

$$(1 - \alpha)_{A_2} + 2\alpha_A = 1 + \alpha \tag{238}$$

și

$$d = D\,\frac{1}{1+\alpha} \tag{239}$$

Pe de altă parte :

$$2p_A + p_{A_2} = P \quad \text{sau} \quad \frac{p_A}{\alpha} = \frac{p_{A_2}}{1-\alpha} = \frac{p}{1+\alpha} \tag{240}$$

deci :

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{p\alpha^2}{1-\alpha^2} \tag{241}$$

Se poate folosi şi relaţia:

$$\frac{\mathrm{dln}\ K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (242)$$

pentru a defini complet fenomenul de disociere. La temperaturi scăzute, disocierea devine considerabilă numai dacă legătura dintre atomi este slabă (tabelul 222). Pentru hidrogen la 6000°C, $\alpha = 0{,}53$ la 100 atm şi $\alpha = 0{,}19$ la 1000 atm (tabelul 223).

Tabelul 222 arată că reacţiile atomilor de iod pot fi studiate la o temperatură relativ joasă, pe cînd cele în clor sînt mai dificil de studiat.

Se pot descompune termic şi molecule poliatomice rezultînd atomi şi radicali liberi. Se rupe legătura cea mai slabă, cu energia de disociere cea mai mică.

Tabelul 222. **Energia şi temperatura de disociere în proporţie de 0,01 % a unor gaze, la 1 mm Hg**

Moleculă	I_2	Br_2	Cl_2	H_2	O_2	N_2
ΔH, kcal/mol	35,6	45,4	57,2	103,2	117,4	225,2
T, °K	680	850	1040	1910	2000	2850

Tabelul 223. **Constanta de echilibru şi gradul de disociere al hidrogenului la diferite temperaturi**

T, °K	K_p	α la 1 atm	α la 0,01 atm
2000	$15 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
3000	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
4000	0,16	0,25	0,98
5000	6	0,93	0,99
6000	70	0,99	1

Pentru temperaturi mai înalte se foloseşte un sistem dinamic ce constă dintr-un cuptor în care se formează atomii sau radicalii liberi care sînt transportaţi în tubul de reacţie de curentul de gaz.

Piroliza compuşilor organo-metalici. F. A. Paneth şi W. Hofeditz (1929) au preparat metilul din tetrametil-plumb şi etilul din tetraetil-plumb (F. A. Paneth şi W. Lautsch — 1931). Tetrametil-plumbul se scurge în gaz inert (H_2, N_2 etc.) printr-un tub de sticlă (fig. 359). Încălzind puternic în porţiunea *1* se depune o oglindă de plumb. Încălzind în porţiunea *2* se depune o altă oglindă iar cea din *1* dispare

ca urmare a reacţiei plumbului cu radicalul metil format în *2*. Produsul de dislocare a plumbului din *1* într-o şicană cu aer lichid a putut fi identificat ca tetrametil-plumb. Din tertrametil-plumb, $Pb(CH_3)_4$ la 600°C sau dimetil-mercur $Hg(CH_3)_2$ se obţin radicali liberi metil:

$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4\ CH_3$$

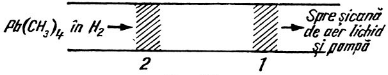


Fig. 359

Atomi liberi prin descărcări în gaze. Catodul emite un flux de electroni cu viteză foarte mare. Aceşti electroni se pot ciocni neelastic cu moleculele gazului din tub (H_2, O_2, N_2 etc.), transmiţîndu-le o cantitate de energie. Moleculele gazului se pot rupe spre a forma atomi liberi. În locul electronilor pot servi şi ionii. Se foloseşte un sistem dinamic. Gazele circulă continuu. Presiunea este menţinută destul de joasă (0,1—0,01 mm Hg) cu ajutorul unor pompe. Atomii liberi se pot pune în evidenţă prin spectrul la care dau naştere în momentul cînd potenţialul de descărcare atinge energia de disociere a moleculelor.

Descărcările electrice asupra metanului gazos dau naştere radicalilor metil, care răciţi pot fi puşi în evidenţă prin benzile de absorbţie ale spectrului de rezonanţă electronică de spin (C. K. Jen, S. N. Foner, E., L. Cochrau. V. A. Bowers—1958).

Atomi şi radicali liberi, formaţi printr-o descompunere fotochimică (fotoliză). Absorbţia unei cuante de lumină urmată de descompunerea moleculelor va fi discutată în capitolul fotochimie.

Producerea radicalilor liberi prin electroliză. Electroliza soluţiilor de etil-sodiu în dietil-zinc dă la anod etan şi etilenă în cantitate mare şi metan, propan şi butan în cantitate mică (F. Hein—1924). Primii doi compuşi se formează probabil prin disproporţionarea şi ultimii prin dimerizarea radicalului etil. Dacă anodul este de plumb se formează tetraetil-plumbul. Multe procese de electroliză au fost explicate printr-un mecanism de radicali liberi (W. V. Evans şi colab. 1934—1941).

Atomi şi radicali liberi prin transfer de electroni cedaţi de metale. H. von Hartel şi M. Polanyi au studiat (1925) reacţia în fază de vapori între sodiu şi clor şi sodiu şi halogenuri organice. Au loc reacţiile:

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$$

$$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3$$

La o temperatură ridicată şi o presiune redusă se trece un amestec de vapori de sodiu şi gaz purtător (hidrogen sau azot) printr-un tub cu un cioc într-un alt tub *1*, în care se găseşte halogenura organică în gazul

purtător (fig. 360). Se trece amestecul gazos în altă cameră *2* în care se găsesc vapori de iod (E. Horn, M. Polanyi şi D. W. G. Style — 1933 - 1934). Au loc reacţiile :

$$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3 \xrightarrow{I_2} CH_3I$$

Iodura de metil nu se poate forma decît dacă există radicalul metil. Cu o lampă de sodiu se poate vedea prezenţa vaporilor de sodiu în diferite compartimente.

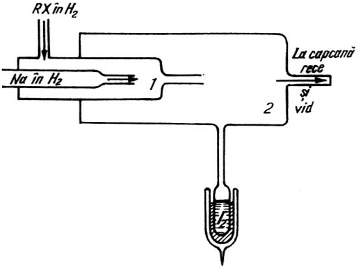


Fig. 360

O serie de cercetători (W. Schlenk şi T. Weichel — 1911, S. Sugden — 1934, N. Müller — 1938—1939, G. B. Bachmann — 1933, A. E. Favorski şi Nazarov — 1934) au obţinut ioni radicalici prin acţiunea sodiului care cedează un electron fie unui atom sau unei molecule, fie unei duble legături. Un compus organometalic al borului reacţionează cu sodiul şi dă naştere unui compus salin paramagnetic :

$$R_3B + (Na\cdot) \rightarrow (R_3B\cdot)^-(Na^+)$$

Atomi şi radicali liberi produşi de radiaţiile elementelor radioactive. Radiaţiile α şi β precum şi razele artificiale de protoni, raze Röntgen şi raze γ transmit în mod discret energia lor în ciocnirile neelastice cu moleculele unui gaz. Ciocnirile neelastice pot provoca ruperea unui electron din moleculă şi transformarea ei în ioni pozitivi. Electronul se poate asocia cu o moleculă, transformînd-o în ion negativ. Energia transmisă prin ciocniri poate excita vibraţiile moleculei încît să producă disocierea, dînd naştere la atomi şi radicali liberi. La fiecare pereche de ioni formată îi corespund mai multe procese de disociere. Faptul că apar radicali liberi în bombardamentul halogenurilor alcaline cu neutroni (E. Glückauf şi J. W. J. Fay — 1936, C. S. Lu., S. Sugden — 1939) cu particule α (H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H., S. Taylor — 1936, J. Weiss — 1944) şi cu raze X a fost demonstrat printr-o serie de metode.

Vaporii de apă sub acţiunea electronilor de mare viteză dau naştere la radicali H şi OH :

$$H_2O \rightarrow H + OH \rightarrow H_2 + H_2O_2 + \text{alţi produşi}$$

S-au putut identifica şi ionii H_2O^+, H_3O^+, H^+, OH^-.

După iradierea cu radiații γ la 4°K a metanului, spectrul de rezonanță electronică de spin arată prezența în cantități egale a radicalilor metil și a atomilor de hidrogen (B. Sm a l e r, M. S. M a t h e s o n —1958).

Moleculele mai complicate dau naștere unui număr mare de produși. Studiul lor este mai dificil. Aceste reacții sînt cauza pentru care radiațiile au acțiune nocivă asupra oragnismelor vii.

Punerea în evidență a radicalilor liberi. Existența radicalilor liberi se pune în evidență prin spectrul de emisie, prin proprietățile chimice caracteristice, printr-o cinetică de transformare particulară care nu poate proveni de la o moleculă cunoscută, prin proprietăți fizice speciale (paramagnetism, conductibilitate, culoare, activitate optică etc.).

Printr-un sistem dinamic gazele care conțin radicali organici, bombardează o oglindă metalică obținută prin vaporizarea în vid a unui metal corespunzător (plumb, zinc, telur). Concentrația radicalilor se măsoară prin viteza de dispariție a oglinzii (F. A. P a n e t h — 1929). Dacă oglinda este obținută cu un izotop radioactiv, viteza de dispariție se poate urmări prin scăderea radioactivității mult mai exact și se poate verifica măsurînd radioactivitatea compușilor volatili. Absorbția instantanee a oxigenului sau a dioxidului de azot pe radicali permite dozarea lor (K. Z i e g l e r — 1930) și arată că timpul de înjumătățire este de ordinul minutelor.

Spectroscopia optică și spectroscopia de masă au adus un aport deosebit în detectarea, determinarea, măsurarea concentrațiilor, a potențialelor de ionizare, a energiei de disociere a legăturilor și a proceselor la care participă radicalii liberi.

Extragerea radicalilor din analizor și transportul în camera de ionizare fără alterare este pretențioasă. Se lucrează cu un vid pînă la 10^{-7} mm Hg, cu un detector de ioni și spectrometrul de masă de mare eficacitate (S. N. F o n e r, R. L. H u d s o n — 1953). Concentrația atomilor de oxigen scade de 100 de ori în 0,7 m/s, pe cînd pentru CH_3. scăderea este numai de 6 ori. Atomii de oxigen se distrug printr-o singură, cel mult cîteva ciocniri de perete, pe cînd CH_3 supraviețuiește cîtorva ciocniri. Radicalii liberi CH_3 se observă mai ușor decît atomul liber de oxigen.

Rezonanța magnetică nucleară reprezintă o metodă adecvată de studiu a structurii compușilor la care dă naștere radicalul NO_2 (R. C. P e t r y — 1960). La aceste metode se adaugă cea a rezonanței electronice de spin (R. S. M u l l i k e n — 1942, A. D. W a l s h — 1953).

Stabilizarea radicalilor liberi. Metoda tubului de cuarț cald-rece constă în încălzirea compusului într-un tub și răcirea tubului la celălalt capăt, pe unde trece radicalul, la temperatura azotului lichid (F. O. R i c e, J. M. F r e a m o — 1951). S-au folosit tehnici de includere a radicalilor în compuși de tipul clatraților (L. M a n d e l c o r n — 1959) sau ancorîndu-i pe un polimer nesaturat ca polistirenul (R. B. J u g a l l s, L. W a l l — 1961). Radicalii liberi pot fi încorporați într-o rețea ionică.

Ionii radicalici există în compuşi solizi. De exemplu în superoxizii alcalini de formulă M_2O_4 care s-au dovedit a fi paramagnetici (F. Wenmann — 1934 şi W. Klemm — 1935—1938) apare ionul monovalent $(O_2)^-$ cu un electron impar care este şi o unitate structurală în cristal aşa cum rezultă din determinările cu raze X (Wassatichkin şi Kotow — 1936). Se apreciază că dacă s-ar putea îngloba radicalii într-o reţea de tip diamant, ei ar fi stabili la temperatura ordinară. Grupe atomice incomplete apar în atmosfera stelară.

Proprietăţi fizice ale radicalilor liberi. O proprietate mult studiată a fost echilibrul de dimerizare. Constantele de echilibru au fost studiate crioscopic. Se constată că disocierea depinde de temperatură, de natura radicalului, de dizolvant. O serie de factori structurali favorizează sau micşorează tendinţa de disociere.

O serie de radicali liberi posedînd electroni impari sînt paramagnetici. Din studiul paramagnetismului se pot face consideraţii asupra dimerizării (M. F. Roy şi C. S. Marvel — 1931 şi N. Muller — 1935—1936).

Radicalii liberi în momentul formării lor conţin un excedent de energie care se pierde parţial în procesul lor de stabilizare. În teoria rezonanţei, electronul impar se poate delocaliza dînd naştere la noi formule canonice care stabilizează sistemul (L. Pauling, G. W. Wheland — 1933). Factorul steric trebuie luat în considerare în determinarea stabilităţii.

Reactivitatea radicalilor liberi variază paralel cu culoarea (Schmidlin) — 1908).

Molecula de oxigen este un exemplu de diradical (ce conţine doi electroni impari) însă primul diradical, porfirindina a fost preparat de L. P. Kuhn, Katze şi Franke (1934). Aceasta este diamagnetică la rece şi paramagnetică la cald.

Compuşii organici ai metalelor alcaline se supun legii lui M. Faraday (F. Hein—1922—1924), ceea ce reflectă existenţa unui radical anionic paramagnetic. Prin electroliza C_2H_5Na la un anod de plumb se obţine $Pb(C_2H_5)_4$. Cu alt electrod radicalul etil se dismută sau se dimerizează. Electrolizînd iodura de tetrafenil-crom în amoniac lichid catodul se acoperă cu un depozit roşu (F. Hein şi Eissner — 1926) care pare a fi radicalul $\cdot Cr(C_6H_5)_4$. Aceasta descompune apa ca un metal alcalin cu formarea hidroxidului:

$$2 \cdot Cr(C_6H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow 2[Cr(C_6H_5)_4]\,OH + H_2$$

În dizolvanţi adecvaţi, ionii derivaţi din radicali liberi prezintă o conductibilitate electrică deşi nu prea mare [din NO_2 rezultă NO_2^+ care se găseşte în N_2O_5: $[(NO_3)^- \ (NO_2)^+]$.

Proprietăţile chimice ale atomilor şi radicalilor liberi. Atomii şi radicalii liberi în general, avînd un conţinut bogat în energie posedă o reacti-

vitate excepțională. Sînt instabili în contact cu aerul și lumina, se condensează ușor în compuși mai stabili sau prezintă o autooxidoreducere.

Reacții de recombinare. Ciocnirea a doi atomi liberi se face fără energie de activare. Aceasta înseamnă practic, că la fiecare ciocnire se formează un complex de tranziție ce poate fi considerat drept o moleculă diatomică. Din cauza căldurii de reacției mari molecula se formează în stare foarte excitată. Excitația se referă la gradele de vibrație. Pentru acest motiv, molecula se disociază practic din nou chiar în prima perioadă de vibrație și astfel probabiliatea formării unei molecule stabile ar fi egală cu zero dacă energia de excitare nu s-ar putea micșora prin radiație încă înainte de descompunere. Aceasta se realizează dacă șocul este triplu.

În cazul eficacității tuturor ciocnirilor bimoleculare viața atomilor și a radicalilor liberi ar trebui să fie de ordinul a 10^{-10} s. Existența lor n-ar putea fi pusă în evidență. La presiuni mai mari, viața atomilor liberi este mai mică.

Pompînd gazul în care există atomi liberi de hidrogen sub o presiune de 0,5 mm Hg cu o viteză cunoscută se poate determina durata de dispariție a unei granule de sulf prin transformare în hidrogen sulfurat. Plasînd granula de sulf la diferite distanțe de locul de disociere a hidrogenului în atomi liberi se poate aprecia viața atomilor liberi (dispozitiv R. W. Wood sau P. Harteck). Durata granulei este invers proporțională cu numărul de atomi încă liberi în gaz. S-a găsit pentru reacția $2H\cdot \rightarrow H_2$, un timp de înjumătățire de 1/3 s, valoare foarte mare în raport cu numărul de ciocniri bimoleculare 10^{12} pe secundă. Aceasta a reprezentat proba evidentă a necesității unui șoc trimolecular.

O moleculă inertă din gaz (M), ia o parte din energia care se degajă la combinarea atomilor liberi:

$$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^*$$

sau

$$H + H + Ne \rightarrow H_2 + Ne^*$$

sau

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$$

Ciocnirile trimoleculare sînt la presiune redusă de circa 1000 ori mai rare decît cele bimoleculare. Pentru acest motiv combinarea atomilor liberi în faza gazoasă omogenă are loc relativ lent.

M. Polanyi (1928) a obținut clorul atomic din clor gazos folosind vapori de sodiu. Viața medie a atomului liber Cl este foarte mică ($3 \cdot 10^{-3}$s). Se combină spre a da molecule Cl_2 în contact cu peretele. Atomul de clor liber formează cu hidrogenul, acid clorhidric, iar cu metanul cloroform și tetraclorură de carbon:

$$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\cdot \qquad CH_3Cl + Cl\cdot \rightarrow HCl + \cdot CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl + Cl\cdot \qquad \cdot CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl\cdot$$

P. H a r t e c k (1936) producînd efluvii electrice într-un amestec de gaz inert şi oxigen, la o presiune de 20 mm Hg a obţinut oxigen atomic. Atomul neutru cu şase electroni poate purta un electron impar.

Oxigenul atomic diluat cu cel molecular poate provoca combustia neexplozivă a hidrogenului printr-un şoc trimolecular:

$$O\cdot + H_2 + M \rightarrow H_2O + M^*$$

În stare concentrată şi la peste 400°C poate avea loc o explozie, o reacţie în lanţ foarte ramificată (G. B. K i s t i a k o w s k y — 1930).

Radicalii liberi cu structură mai complicată se pot recombina şi prin ciocniri bimoleculare. În acest caz energia în exces se repartizează între diferitele grade de libertate ale moleculelor nou formate şi difuzează apoi sub formă de căldură între moleculele gazului. Complexul de tranziţie nu are numai un grad de libertate de vibraţie ci mai multe, între care energia se poate distribui astfel încît vibraţiei critice nu-i corespunde o cantitate de energie care ar duce la descompunerea imediată. Durata de viaţă a complexului de asociere este destul de lungă pentru ca în acest timp să se elibereze surplusul său de energie în ciocniri cu alte molecule şi să se stabilizeze.

Radicalii liberi se pot recombina şi unii cu alţii. Astfel, în reacţia de descompunere a peroxidului de di-*terţ*-butil, E. R. B e l l, F. F. R u s t şi W. E. V a u g h a n (1950) au pus în evidenţă existenţa radicalului liber metil prin reacţia:

$$CH_3^{\cdot} + NO\cdot \rightarrow CH_3NO \rightarrow CH_2 = NOH$$

Recombinarea atomilor liberi pe perete. Rolul moleculelor inerte din ciocnirile trimoleculare îl poate juca peretele. Peretele adsoarbe atomii şi radicalii liberi. Atomii şi radicalii liberi se pot ciocni pe perete. Acesta absoarbe energia de reacţie. Viaţa atomilor şi radicalilor liberi depinde de natura, forma şi dimensiunile dispozitivelor de preparare, păstrare sau reacţie. Cu cît suprafaţa de contact este mai mare în condiţii identice de presiune şi temperatură, viaţa atomilor şi radicalilor liberi este mai scurtă.

S. Z. R o g h i n s c h i şi S e h t e r au făcut reacţii de recombinare a atomilor liberi de H, O şi N pe filamente metalice la diferite temperaturi. Aceste filamente se încălzesc dacă pe suprafaţa lor are loc o recombinare a atomilor şi radicalilor liberi corespunzător căldurii de reacţie.

Cu ajutorul relaţiilor teoriei cinetice, s-a calculat numărul atomilor care se ciocnesc pe suprafaţă şi viteza de reacţie. Acest tip de reacţii sînt de ordinul întîi în raport cu atomii, respectiv radicalii pentru un domeniu larg de concentraţie şi temperatură.

Metale cu o deosebită afinitate pentru hidrogen ca Pt, Pd, W, plasate în granule în tuburile de descărcări electrice în care se produce hidrogen se încălzesc pînă la incandescenţă.

Suflătorul lui I. Langmuir (1924) produce o temperatură de 4000°C. Temperatura înaltă provine din căldura de combinare a atomilor de hidrogen egală cu cea de disociere a moleculei de hidrogen (103,4 kcal/mol). O importanță deosebită are căldura de adsorbție și prin aceasta natura metalului.

La formarea acidului clorhidric atomii liberi de clor au tendința pronunțată de a se combina pe perete. Dacă pereții sînt acoperiți în prealabil cu un strat de clorură de potasiu sau sînt saturați cu acid clorhidric, capacitatea lor de absorbție scade și intervenția peretelui în oprirea reacției înlănțuite de asemenea scade.

Reacții de oxidare. Apa oxigenată acționează ca agent de dehidroxilare prin cei doi radicali ai săi . OH. Tetraacetatul de plumb $(CH_3COO)_4$ Pb folosit de O. Dimroth și E. E. Schweitzer (1921—1923) acționează ca dehidrogenant datorită radicalilor eliberați cînd compusul se reduce în timpul acțiunii sale:

$$(CH_3\,COO)_4Pb \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3CO\cdot$$

$$CH_3COO\cdot \rightarrow CH_3 + CO_2$$

Aceasta explică acțiunea de metilare a tetraacetatului de plumb asupra chinonelor și derivaților azotați.

S-a dovedit că o serie de fenomene de autooxidare au loc prin intermediul unor radicali (K. Ziegler și L. Ewald — 1933, J,. L. Boland — 1949, L. Bateman — 1945 etc.). De asemenea s-au studiat reacții de dismutație (O. Westphal, M. Eucken — 1943).

Rearanjarea radicalilor liberi. H. C. Brown, N. N. Khavasch și T. H. Chav (1940) au arătat că prin clorurarea cu atomi liberi de clor a unui compus optic activ se obține un racemic. Racemizarea (R. Brenner și K. Mislow — 1956) este dovada unui proces de rearanjare intermediară. G. Herzberg și J. Shoosmith (1956) au arătat pe baza spectrului radicalului metil și a derivaților deuterați, că radicalul metil este plan.

Adiția radicalilor la dubla legătură poate avea loc după un mecanism *cis* sau *trans* care se poate analiza din produșii care apar. În unele cazuri adițiile radicalice sînt stereospecifice (P. S. Skeil și R. G. Allen — 1960).

Reacțiile de rearanjare a radicalilor liberi sînt cu atît mai plauzibile cu cît se cunosc reacții de rearanjare a unor molecule mai stabile.

Reacțiile atomilor și radicalilor liberi cu molecule. Atomii și radicalii liberi pot reacționa cu moleculele. Au loc reacții de adiție, de substituție.

Atomul liber de hidrogen reacționează la temperatura aerului lichid cu oxigenul (P. Harteck — 1932):

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}$$

Acesta este probabil un intermediar într-un lanț ramificat sau neramificat :

$$1)\ H_2+H\cdot+O_2\rightarrow H-O-O\cdot+H_2 \qquad 2)\ H-O-O\cdot+H_2\rightarrow HO-O-H+H\cdot$$

$$3)\ H\cdot+O_2+H_2\rightarrow H-O-O\cdot+H_2\rightarrow H\cdot+2\cdot OH \qquad 4)\ \cdot OH+H_2\rightarrow H_2O+H\cdot$$

La temperatură joasă se naște un compus cu aceeași formulă ca apa oxigenată, care la — 115°C se transformă în H_2O_2 obișnuită. La temperaturi mai înalte se formează numai apă conform reacției (4).

Hidrogenul atomic activ produs sub acțiunea razelor ultraviolete în gaz sensibilizat cu vapori de mercur reacționează cu oxidul și dioxidul de carbon :

$$H\cdot+C=O\rightarrow H-\underset{\bullet}{C}=O; \quad H\cdot+O=C=O\rightarrow O=\dot{C}-OH$$

Produșii de reacție se dimerizează ușor. Hidrogenul atomic reacționează la rece cu halogenii, cu sulful formînd hidrogenul sulfurat, cu fosforul formînd fosfină, cu arsenul formînd arsină, cu antimoniul formînd hidrogen antimoniat etc.

Oxigenul atomic amestecat cu neon (P. H a r t e c k-1936) oxidează clorurile la clorați, bromurile la bromați. Amestecat cu oxigen molecular provoacă combustia neexplozivă a hidrogenului dacă este amestecat cu un gaz inert :

$$O\cdot+H_2+M\rightarrow H_2O+M^*$$

Oxigenul atomic reacționează cu oxigenul producînd ozon prin șoc triplu, iar cu hidrogenul la temperaturi mai ridicate (400°C) produce doi radicali, inițiatorii unei explozii (G.B. K i s t i a k o w s k i — 1932) :

$$O\cdot+O_2+M\rightarrow O_3+M^*\ (O_2 \text{ sau } CO_2)$$

$$O\cdot+H_2\rightarrow\cdot OH+\cdot H$$

Un amestec de ozon (4—6 mm Hg) și NH_3, H_2, HCl, CH_4, H_2O (peste 150 mm Hg) au fost închise în sticle (N. B a s c o, R. G. W. N o r r i s h-1961). În fiecare sistem s-a observat spectrul radicalului OH :

$$O\cdot+H_2\rightarrow OH\cdot+H$$

$$O\cdot+H_2O\rightarrow OH\cdot+OH$$

$$O\cdot+NH_3\rightarrow OH\cdot+NH_2$$

$$O\cdot+HCl\rightarrow OH\cdot+Cl$$

$$O\cdot+CH_4\rightarrow OH\cdot+CH_3$$

Toate reacțiile sînt exoterme (29 kcal pentru apă).

Radicalul HO_2 rezultă din reacţiile între atomi liberi H şi molecule O_2 din atomi H şi H_2O_2, din atomi de oxigen şi H_2O_2, din radicali·OH cu H_2O_2, din fotoliza H_2O_2, din descărcări electrice în H_2O_2:

$$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HO\dot{_2} + M^* \quad (0,001\,\%)$$

$$H\cdot + O_2H_2 \rightarrow H_2 + HO\dot{_2} \; (0,1\,\%)$$

$$H\cdot + O_2H_2 \rightarrow H_2O + OH\cdot$$

şi $$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO\dot{_2}$$

$$O\cdot + H_2O_2 \rightarrow OH\cdot + HO\dot{_2} \; (0,01\,\%)$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO\dot{_2} \; (0,3\,\%)$$

În paranteză sînt date concentraţiile în care s-au obţinut radicalii HO_2.

Oxidul de azot NO cu structura:

$$KK\ \sigma 2s^2\ \sigma 2s^2\ \sigma p_x^2 [\pi 2p_y = \pi 2p_z]^4\ [\pi 2p_y = \pi 2p_z]^1$$

are un electron impar într-un orbital molecular delocalizat. Notaţia *KK* înseamnă stratul *K* al celor doi atomi. El dă naştere unei reacţii în care îşi împerechează electronul:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Acest radical liber poate capta un electron dînd un ion NO^-. Barbotînd oxid de azot într-o soluţie de potasiu în amoniac lichid are loc reacţia:

$$K + NO \xrightarrow{NH_3\,(l)} KNO$$

Produsul este diamagnetic. Spectrele în infraroşu ale oxidului de azot cu ioni ai metalelor de tranziţie în care amoniacul este ligand indică o legătură dublă între ionul central şi oxidul de azot. Legătura σ se formează cu un dublet al oxidului de azot şi legătura π cu electronul singular al azotului şi un electron d_{xy}, d_{xz} sau d_{zy} al metalului (J. L e w i s, R. J. I r v i n g, G. W i l k i n s o n — 1958).

Oxidul de azot formează un precipitat cu o soluţie de sulfit de potasiu (R. S. A r a g o — 1957):

$$SO_3^{2-} + 2NO \rightarrow SO_3N_2O_2^{2-}$$

Radicalul $NO\dot{_2}$ a fost mult studiat (P. G r a y şi A. J o f f e — 1955). Asupra structurii, echilibrului de dimerizare, naturii legăturii N—N în dimer (caracter de multiplă legătură, legătură π, legătură π fracţionară etc). există încă discuţii.

Disocierea eterolitică:

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_2^-$$

s-a recunoscut în tetraoxidul de diazot lichid.

Disocierea :

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

urmată de disocierea :

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

au fost susținute de unii cercetători. Dioxidul de azot reacționează cu radicalii și moleculele neutre :

$$Mn_2(CO)_{10} \rightarrow 2(CO)_5Mn\cdot$$

$$(CO)_5 Mn\cdot + NO\dot{2} \rightarrow (CO)_5 Mn NO_2$$

$$NiCl_2 + 2NO^+ NO_3^- \rightarrow Ni (NO_3)_2 + 2 NOCl$$

$$Co_2 (CO)_8 + 4NO\dot{2} \rightarrow 2Co (NO_2)_2 + 8 CO$$

Cinetica unor reacții simple în fază gazoasă ce implică atomi și radicali liberi. Pentru reacțiile ce implică atomi și radicali liberi s-a aplicat cu succes atît teoria ciocnirilor pentru calculul factorului de frecvență (W. C. Mc Lewis — 1918) cît și teoria stării de tranziție (A. Wheeler, B. Topley și H. Eyring — 1936). Aceleași reacții au loc ca atare sau sînt trepte în alte procese mai complexe. Reacții de ordinul trei în fază gazoasă sînt rare. Factorul de frecvență și energia de activare a unor astfel de reacții este dată în tabelul 224. Viteza de recombinare este aproximativ egală cu cea așteptată de teoria cinetică. Factorul de frecvență mic pentru reacțiile cu oxidul de azot se explică prin scăderea entropiei de activare cu ocazia schimbării rotațiilor în vibrații sau mai poate fi datorită unui mecanism mai complex.

Tabelul 224. **Factori de frecvență și energii de activare pentru reacții trimoleculare**

Reacția	A, $cm^6 \cdot mol^{-2}\ s^{-1}$	E_a, kcal
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$\sim 10^{11}$	~ 4
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$\sim 10^{9}$	~ 4
$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$	10^{16}	0
$I + I + M \rightarrow I_2 + M$	10^{16}	0

Au fost studiate o serie de descompuneri și izomerizări de ordinul întîi. Toate corespund la o descompunere sau rearanjare ca primă treaptă. La disocierea oxidului de diazot apar radicali liberi în prima treaptă. Factorul de frecvență în majoritatea cazurilor este circa $10^{13}\ s^{-1}$ în acord cu teoria stării de tranziție, dacă entropia de activare este zero. Dacă apare un intermediar ciclic, din reactanți neciclici, entropia de activare este negativă, factorul de frecvență scade din cauză că rotațiile interne în reactanți

devin vibrații în complexul activ cu scăderea entropiei și invers (O. K. Rice, H. Gerschinowitz — 1935).

Se cunosc procese elementare simple ca rearanjarea electronilor cu transfer de sarcină, ruperea unei legături cu apariția unei valențe libere, transferul unui atom sau schimb de atomi între două molecule.

Disocierea fosgenului poate fi considerată unilaterală :

$$COCl_2 = CO + Cl_2 \tag{243}$$

Reacția sugerează ordinul întîi (disocierea spontană sau prin ciocnire cu pereții vasului) sau ordinul doi (ciocnire între două molecule de fosgen). Experiența arată însă că viteza de reacție este dată de relația :

$$-\frac{dc_{fosg}}{dt} = k\, c_{fosg} \sqrt{c_{Cl_2}} \tag{244}$$

Factorul $\sqrt{c_{Cl_2}}$ este o indicație pentru participarea unor atomi de clor, deoarece după legea maselor :

$$c_{Cl} = \sqrt{K \cdot c_{Cl_2}} \tag{245}$$

O imagine a mecanismului de disociere a fosgenului se poate obține cu ajutorul unor supoziții ce nu pot fi justificate apriori, ci numai prin concluziile și prin concordanța lor cu datele experimentale. Se admite că o mică fracțiune de fosgen este disociată în oxid de carbon și clor molecular. Conform legii maselor, acest clor se disociază în atomi de clor care ciocnesc moleculele de fosgen dînd naștere la un compus intermediar instabil COCl. Acesta se descompune repede regenerînd un atom de clor :

1) $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$

2) $COCl_2 + Cl \rightarrow COCl + Cl_2$

3) $COCl \rightarrow CO + Cl$

Reacțiile doi și trei se înlănțuie. Lanțul se poate întrerupe prin ciocnirea atomilor de clor între ei pe perete sau în prezența altei molecule :

4) $Cl + Cl = Cl_2$

Reacția unu este reacția de declanșare, reacțiile doi și trei de înlănțuire și reacția patru de oprire. Vitezele reacțiilor parțiale se scriu :

$$-\left(\frac{dc_{Cl_2}}{dt}\right)_I = k_I c_{Cl_2} \tag{246}$$

$$-\left(\frac{dc_{fosg}}{dt}\right)_{II} = k_{II} c_{fosg} \cdot c_{Cl} \tag{247}$$

$$\left(\frac{dc_{Cl}}{dt}\right)_{III} = k_{III}\, c_{COCl} \tag{248}$$

$$\left(\frac{dc_{Cl_2}}{dt}\right)_{IV} = k_{IV}\, c_{Cl}^2 \tag{249}$$

Reacţia trei este cea mai rapidă din cauza instabilităţii compusului COCl. Dacă se admite că reacţia doi este cea mai înceată, atunci rezultă că aportul reacţiei trei la variaţia concentraţiei atomilor de clor c_{Cl} şi deci indirect la variaţia lui c_{Cl_2} este neglijabil faţă de aporturile reacţiilor unu şi patru. Acestea sînt inverse şi deci sînt guvernate de legea maselor :

$$-k_1 c_{Cl_2} + k_{IV} \cdot c_{Cl}^2 \approx 0 \tag{250}$$

de unde : $c_{Cl} \approx \text{const}\sqrt{c_{Cl_2}}$. Substituind această expresie în (247) se obţine relaţia experimentală.

După C. N. Hinshelwood, la moleculele care nu se dezactivează energia ce apare într-o legătură care se rupe este mare şi energia de activare şi factorul de frecvenţă este mare. Acestea sînt molecule complexe cu multe grade de libertate. Ca dezactivarea să nu apară înaintea descompunerii moleculei excitate se lucrează la presiuni reduse. Pentru molecule cu energia mică, plasată pe legătura ce se rupe şi care se descompun instantaneu, energia de activare şi factorul de frecvenţă sînt mici, ciocnirea de activare trebuie orientată precis şi sînt implicate unul sau cîteva grade de libertate. Deoarece descompunerea este instantanee, dezactivarea este puţin probabil să se producă şi se poate lucra la presiune ridicată.

Pentru reacţii cu trepte intermediare, energia de activare prezintă mai multe maxime (fig. 361).

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} B \tag{251}$$

$$B \overset{k_2}{\longrightarrow} C \tag{252}$$

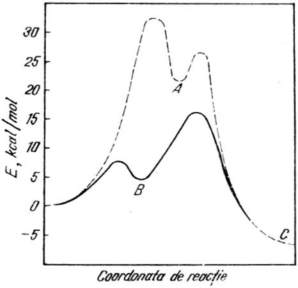


Fig. 361

Constanta k_{-1} este mai mare decît k_1 (curba plină) cînd a doua reacţie este determinantă de viteză, şi $k_1 > k_{-1}$ (curba punctată) cînd prima este determinantă de viteză.

Reacţii în soluţie. Cînd cinetica reacţiei în fază gazoasă sau în soluţie este aceeaşi, mecanismul este acelaşi. C. M. Blair şi D. M. Jost (1933) au studiat reacţiile dintre unii halogeni în fază gazoasă şi în tetraclorură

de carbon. Valorile entalpiei, energiei libere și entropiei în stare standard fiind foarte apropiate, mecanismul de reacție este același.

Cinetica reacțiilor în soluție poate fi abordată din punctul de vedere al teoriei stării de tranziție și al teoriei ciocnirilor. Viteza de reacție în soluție depinde de constanta de echilibru și prin ea, de concentrații și de coeficienții de activitate și compoziția soluției :

$$k_s = \left(\frac{RT}{Nh}\right) K_s^* \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{253}$$

Între ciocnirile în fază gazoasă și lichidă există diferență. Două molecule care se ciocnesc în soluție tind să se ciocnească de mai multe ori, deoarece dizolvantul tinde să creeze pentru aceasta o „capcană", care le înconjoară în care probabilitatea de ciocniri multiple este foarte mare și continuă pînă la difuzarea uneia sau a ambelor din „capcană". Includerea în capcană și deci ciocnirile multiple depind de viscozitatea dizolvantului. Pentru majoritatea reacțiilor care au loc în fază lichidă și nu au loc în fază gazoasă, dizolvantul are o importanță deosebită. G. Scatchard (1931) și J. H. Hildebrand (1950) au ținut seamă de influența dizolvantului prin coeficienții de activitate chiar pentru neelectroliți în diferiți dizolvanți lichizi. Reacțiile în care se formează produși mai polari decît reactanții se desfășoară bine în dizolvanți polari ; reacțiile în care se formează produși mai puțin polari decît reactanții se produc bine în dizolvanți nepolari.

Ținînd seama de o imagine electrostatică, lucrul electric W_{el} pentru separarea a doi ioni de sarcini z_A și z_B de la distanța r^* de echilibru a complexului activat, în mediu dielectric constant ε este dat de legea lui Coulomb. El poate fi egal cu entalpia liberă ; în cazul în care reacția se desfășoară la tărie ionică practic nulă :

$$W_{el} = \frac{\mathbf{N} z_A z_B e^2}{r^*} = -\Delta G_{el}^* \tag{254}$$

Variația entalpiei libere cu temperatura este egală cu variația entropiei :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^* = \left(\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r^*}\right)\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p \tag{255}$$

Se vede efectul constantei dielectrice asupra proceselor de cinetică chimică. Valorile entalpiei de activare și ale entropiei de activare pentru formarea unor ioni din molecule neutre în dizolvanți diferiți arată că prima mărime depinde de tipul reacției și mai puțin de dizolvant, pe cînd a doua negativă devine mai negativă cînd scade polaritatea dizolvantului. Deci, viteza de producere a ionilor în soluție crește cu polaritatea dizolvantului. Scăderea entropiei este mai mare pentru ionii mai mici decît pentru ionii mari, deoarece ionii mici sînt mai solvatați.

Entalpia liberă suplimentară este nulă pentru $\varepsilon = 0$. În consecință constanta de echilibru a complexului activat se scrie:

$$\ln K^{*}_{\varepsilon,} = -\frac{\Delta G^*}{RT} - \frac{\Delta G^*_{el}}{RT} \tag{256}$$

sau înlocuind primul termen cu $\ln K^*_{\varepsilon=\infty}$ şi ţinînd seama de relaţia (254) se obţine:

$$\ln K^*_{\varepsilon.0} = \ln K^*_{\varepsilon=\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{\mathbf{k} T r^*} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \tag{257}$$

unde indicele zero indică tăria ionică nulă. Pentru constanta de viteză rezultă expresia:

$$\ln k_{\varepsilon,0} = \ln k_{\varepsilon=\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{\mathbf{k} T r^*} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \tag{258}$$

Reprezentînd grafic constanta de viteză în funcţie de $1/\varepsilon$ se obţine o dreaptă din a cărei pantă se calculează r^*, care este o măsură a razei complexului activat.

Teoria P. Debye şi E. Hückel indică pentru coeficientul de activitate cinetic Γ al soluţiilor diluate expresia:

$$\lg \Gamma = 2 z_A z_B A \sqrt{J} \tag{259}$$

unde J reprezintă tăria ionică.
În consecinţă constanta de viteză se va scrie:

$$\lg k = \lg k_{\mu=0} + 2 z_A z_B A \sqrt{J} \tag{260}$$

Izolînd din constanta A, constanta dielectrică se obţine:

$$A = A' \frac{1}{\varepsilon^{3/2}} \tag{261}$$

şi constanta de viteză devine:

$$\lg k_{\varepsilon,\mu} = \lg k_{\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{2{,}3\ RTr^*} \cdot \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2 z_A z_B A' \sqrt{J}}{\varepsilon^{3/2}} \tag{262}$$

Viteza de reacţie variază cu semnul $z_A z_B$ (J. N. Brönsted—1922 şi N. Bjerrum — 1924).

Considerînd numai forţele electrostatice (J. G. Kirkwood), variaţia entalpiei libere a unei molecule cu momentul de dipol μ într-un mediu de constantă dielectrică ε şi cu o rază r este dată de expresia:

$$\Delta G^* = -\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) \tag{263}$$

Pentru o reacție

$$A + B \rightleftarrows M^* \tag{264}$$

în care A, B și M* sînt specii polare, se reamintește că :

$$k = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(-\Delta G^*/RT\right) \tag{265}$$

de unde se obține :

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{N}{RT}\right)\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^2} - \frac{\mu_{M^*}^2}{r_{M^*}^2}\right) \tag{266}$$

unde k_0 este constanta de viteză într-un mediu condensat de constantă dielectrică unu și forțe neelectrostatice aceleași pentru complexul activat și reactanți. Deci dacă complexul activat este mai polar decît reactanții (dacă produșii sînt ioni) viteza de reacție crește cu constanta dielectrică. Ținîndu-se seama de constanta de activitate, s-a calculat entropia de activare și coeficientul preexponențial pentru reacții între ioni în apă (tabelul 225).

Tabelul 225. **Entropie de activare și coeficient preexponențial al unor reacții în apă**

Reacția	pZ, l/mol. s	ΔS^* cal/mol. °K
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SCN^-$	$3,3 \cdot 10^{19}$	28,8
$ClO^- + ClO^-$	$9,6 \cdot 10^{8}$	−19,6
$ClO^- + ClO_2^-$	$8,5 \cdot 10^{8}$	−19,8
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	$4,2 \cdot 10^{17}$	20,1
$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{6}$	−31,4

În teoria ciocnirilor, reacțiile între ioni de sarcini opuse sînt mai rapide decît prevederile teoretice și factorul de probabilitate P este mai mare decît unitatea. În cele între ionii de aceleași sarcini, viteza este mai mică decît prevederile și P este mai mic decît unitatea. Pentru ioni de sarcini opuse, unirea în complex de tranziție scade sarcina și scade solvatarea, crește entropia. Pentru ioni de același semn, starea de tranziție are sarcină mai mare, crește solvatarea, crește numărul moleculelor „înghețate", scade entropia în starea de tranziție.

O reacție în soluție apoasă aparent simplă este următoarea :

$$C_2O_4^{2-} + Br_2 = 2CO_2 + 2Br^- \tag{267}$$

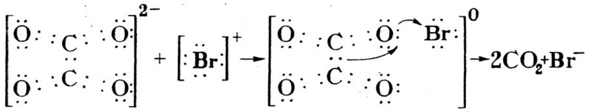
Viteza reacției depinde de produsul $[HC_2O_4^-]$ $[HBrO]$. Aceasta indică faptul că la complexul de tranziție participă ionii reactivi și că reacția este

bimoleculară. Formarea directă a produşilor finali necesită rearanjări complicate.

Este probabil următorul mecanism : în primul moment are loc o disociere eterolitică a halogenului deşi aceasta implică o energie destul de mare :

$$Br_2 \rightleftarrows Br^+ + Br^- \qquad (268)$$

Se stabilesc apoi interacţiuni instantanee între ionii Br^- şi H_3O^+, iar pe de altă parte, între ionii Br^+ şi OH^-, din care rezultă un echilibru brom-bromură-hipobromit (dismutaţia bromului). Ionul oxalat se găseşte într-o stare de rezonanţă, cu atomii de oxigen echivalenţi. O stare limită se poate scrie :



Printr-o deplasare de dublet se nasc două molecule de dioxid de carbon şi un ion Br^- fără rearanjare de atomi. După această ipoteză, viteza de reacţie ar trebui să fie proporţională cu produsul $[C_2O_4^{2-}]\,[Br^+]$. Se ţine însă seama de relaţiile :

$$[C_2O_4^{2-}] = K_1 = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_3O^+]} = K_1 \frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{P_{H_2O}} \qquad (270)$$

$$\text{şi} \quad [Br^+] = K_2 \frac{[HBrO]}{[HO^-]} \qquad (271)$$

Se înmulţesc aceste expresii şi se obţine :

$$[C_2O_4^{2-}][Br^+] = \frac{K_1 K_2}{P_{H_2O}} [HC_2O_4^-][HBrO] \qquad (272)$$

Nici reacţiile simple ionice nu au loc, în unele cazuri, direct cum indică ecuaţia stoechiometrică. Se discută spre exemplificare, reacţia :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

Reacţia implică o ciocnire între trei particule, puţin probabilă, şi chiar imposibilă din cauza repulsiei între sarcinile de acelaşi fel. Se ştie că ionii Cl^- formează cu ionul Sn^{2+}, ioni complecşi tetraedrici :

$$Sn^{2+} + 4\,Cl^- = SnCl_4^{2-}$$

Acest ion apare treptat în soluţie deoarece sărurile staniului divalent sînt puţin ionizate şi la început există practic numai ca diclorură de staniu.

Oxidarea poate avea loc apoi prin ciocniri de doi ioni de semn contrar şi transfer simplu de electroni:

$$SnCl_4^{2-} + Fe^{3+} = SnCl_4^- + Fe^{2+}$$
$$SnCl_4^- + Fe^{3+} = SnCl_4 + Fe^{2+}$$

Cel puţin în stadiul actual al cunoştinţelor în materie de mecanisme de reacţie, aproape fiecare reacţie reprezintă un caz aparte.

REACŢII ÎNLĂNŢUITE

Reacţiile în care intervin anumiţi intermediari activi, capabili să interacţioneze rapid cu substanţele reactante sînt foarte importante din punct de vedere teoretic şi practic. Cînd intermediarul activ este un component reactant care dispare odată cu terminarea reacţiei este vorba de o reacţie în lanţ.

Lanţurile se numesc drepte cînd intermediarii activi consumaţi într-o etapă elementară sînt egali cu cei produşi în acea etapă.

Lanţurile se numesc ramificate cînd numărul intermediarilor activi produşi într-o etapă depăşeşte numărul celor consumaţi în acea etapă.

Teoria reacţiilor înlănţuite a fost dezvoltată de N. N. Semenov (1928). Lungimea medie $\bar{l}$ a unui lanţ cinetic este dată de raportul între lungimea totală L a tuturor lanţurilor şi numărul lanţurilor Z:

$$\bar{l} = \frac{L}{Z} \tag{273}$$

Se admite că există N iniţiatori de lanţ şi α este probabilitatea de propagare a lanţului. Fracţia α mai reprezintă numărul de iniţiatori care declanşează o nouă verigă a lanţului. Fracţia de iniţiatori care dispar în etapa dată este $1 - \alpha$. La început cei N iniţiatori declanşează $N\alpha$ lanţuri. Iniţiatorii $N(1 - \alpha)$ dispar înainte de a se porni vreo reacţie. Din cele $N\alpha$ lanţuri fracţia α se va propaga mai departe. La veriga a doua vor ajunge $N\alpha^2$ lanţuri. La prima verigă vor dispare $N\alpha(1 - \alpha)$ lanţuri. Această expresie reprezintă şi numărul lanţurilor cu lungimea de o singură verigă. La veriga a treia vor ajunge $N\alpha^3$ lanţuri şi vor dispare $N(1 - \alpha)\alpha^2$ etc.

Deci numărul total de lanţuri cu unu, două, sau n verigi va fi:

$$Z = N\alpha(1 - \alpha) + N\alpha^2(1 - \alpha) + \dots + N\alpha^n(1 - \alpha) =$$
$$= N(1 - \alpha)(\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^n) \tag{274}$$

Lungimea totală a lanţurilor exprimată prin numărul de verigi se obţine înmulţind numărul lanţurilor de o anumită lungime cu numărul de verigi pe care le conţine şi se însumează pentru toate lungimile. Se obţine:

$$L = N(1 - \alpha)(\alpha + 2\alpha^2 + 3\alpha^3 + \dots + n\alpha^n) \tag{275}$$

Lungimea medie a lanțului devine :

$$\bar{l} = \frac{L}{Z} = \frac{1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + \ldots + n\alpha^{n-1} + \ldots}{1 + \alpha + \alpha^2 + \ldots + \alpha^{n-1} + \ldots} \tag{276}$$

Numitorul este o progresie geometrică cu suma $\frac{1}{1-\alpha}$ și numărătorul este pătratul acestei sume. În consecință :

$$\bar{l} = \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{\beta} \tag{277}$$

Viteza de reacție v este produsul dintre viteza de producere a inițiatorilor v_i și lungimea medie a lanțului, întrucît în fiecare verigă se consumă cîte o moleculă din substanța inițială :

$$v = v_i \bar{l} = \frac{v_i}{\beta} \tag{278}$$

Cînd probabilitatea de propagare $\alpha = 0$ și $\bar{l} = 1$ reacția nu este înlănțuită, cînd $0 < \alpha < 1$, $\bar{l}$ are valori finite și în sfîrșit cînd $\alpha > 1$ reacția se produce în lanț ramificat.

Reacții înlănțuite cu lanțuri drepte. Formarea acidului bromhidric. M. Bodenstein și S. C. Lind (1906) au studiat reacția dintre hidrogen și brom între 200 și 300°C pentru care au stabilit viteza de formare a acidului bromhidric :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{Kc_{H_2}\sqrt{c_{Br_2}}}{\left(m + \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}\right)} \tag{279}$$

J. A. Christiansen (1919), K.F. Herzfeld (1919) și M. Polanyi (1920) au explicat această viteză astfel : se admite că, o cantitate de brom se disociază în atomi :

$$Br_2 \rightleftharpoons 2\,Br \tag{280}$$

Acest proces este urmat de reacțiile :

$$H_2 + Br = HBr + H \quad \text{(endotermă, lentă)}; \tag{281}$$

$$H + Br_2 = HBr + Br \quad \text{(rapidă)}; \tag{282}$$

$$H + HBr = H_2 + Br \quad \text{(rapidă)}; \tag{283}$$

$$Br + Br = Br_2 \quad \text{(rapidă)}. \tag{284}$$

Cele cinci reacții sînt caracterizate prin constantele de viteză K_1, K_2, K_3, K_4, K_5. Acidul bromhidric se formează în reacția a doua și a treia și dispare în cea de-a patra :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = K_2\, c_{Br}\, c_{H_2} + K_3\, c_H\, c_{Br^2} - K_4 c_H\, c_{HBr} \tag{285}$$

J. A. Christiansen consideră intermediarii unei reacții, substanțe relativ active astfel că în cursul reacției concentrațiile lor devin staționare (metoda stării staționare). Viteza de transformare a intermediarilor este nulă în condiții staționare, deoarece concentrația lor este constantă. Metoda stării staționare se mai poate folosi admițînd că viteza de formare a intermediarilor este egală cu cea de dispariție.

Întrucît viteza de formare a atomilor și radicalilor intermediari în reacția de mai jos poate fi pusă egală cu cea de dispariție, se pot scrie pentru hidrogen și respectiv pentru brom, expresiile:

$$K_2 c_{H_2} c_{Br} = K_3 c_H c_{Br_2} + K_4 c_H c_{HBr} \tag{286}$$

și

$$K_1 c_{Br_2} + K_3 c_H c_{Br_2} + K_4 c_H c_{HBr} = K_2 c_{H_2} c_{Br} + K_5 c^2_{Br} \tag{287}$$

Se scade relația (287) din relația (286) și se obține:

$$K_1 c_{Br_2} = K_5 c^2_{Br}, \text{ deci } c_{Br} = \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}} \tag{288}$$

Substituind această valoare în relația (286) se obține:

$$c_H = \frac{K_2 c_{H_2} \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}}}{K_3 c_{HBr_2} + K_4 c_{HBr}} \tag{289}$$

Înlocuind în relația (285) expresiile pentru c_{Br} și c_H, se obține:

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{2K_2 c_{H_2} \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}}}{1 + \frac{K_4 \cdot c_{HBr}}{K_3 \cdot c_{Br_2}}} \tag{290}$$

În cazul acestei reacții atomii de hidrogen care propagă reacția sînt extrași din reacție de acidul bromhidric format care exercită o acțiune de împiedicare. Intervenția în ecuația cinetică a rădăcinii pătrate a concentrației bromului arată că în reacție intervin atomi liberi de brom.

Cinetica reacțiilor cu lanțuri ramificate. Ramificarea acționează în sens opus cu întreruperea lanțului. Ramificarea afectează lungimea medie a lanțului. Din probabilitatea de întrerupere a lanțului β se scade probabilitatea de ramificare ρ. Lungimea medie a lanțurilor ramificate se scrie:

$$\bar{l} = \frac{1}{\beta - \rho} \tag{291}$$

Prin înlocuire în relația (278) se obține viteza de reacție:

$$v = \frac{v_i}{\beta - \rho}$$

Explozia apare cînd $\rho \gg \beta$ sau $v = \frac{1}{0}$. Aceasta este condiţia iniţierii exploziei. Desfăşurarea exploziei nu este descrisă de această expresie. Viteza poate fi foarte mare dar nu infinită.

În cazul cînd o moleculă bogată în energie, formată într-un proces elementar, poate provoca prin ciocnire o nouă reacţie iniţiatoare în lanţ se zice că are loc o activare secundară. Dacă H este căldura de activare a reacţiei iniţiatoare de lanţ şi Q energia disponibilă pentru activarea secundară, atunci probabilitatea de ramificare datorită activării secundare se scrie :

$$\rho = \alpha e^{-(H-Q)/RT} = \alpha e^{-H'/RT} \tag{292}$$

deci probabilitatea poate deveni foarte mare cînd reacţia este puternic exotermă. Condiţia exploziei se scrie :

$$\rho = \alpha e^{-H'/RT} \tag{293}$$

Lungimea lanţurilor, s-a arătat că, este proporţională cu o putere oarecare a presiunii totale P ($\bar{l} \sim P^n$). Notînd cu P_e presiunea minimă necesară exploziei se obţine :

$$P_e^{-n} \sim \alpha\, e^{-H'/RT} \text{ sau } \ln P_e = \frac{H'}{nRT} + C \text{ sau } \lg P_e = \frac{A}{T} + B \tag{294}$$

Această relaţie s-a verificat în multe cazuri. Lanţurile se pot forma prin transfer de energie şi prin propagatori de lanţ (N. S e m e n o v, H. K o p p, K o w a l s c h i, V. K o n d r a t i e v, C. N. H i n s h e l w o o d, L. U b b e l o h d e etc.)

A r d e r i l e ş i e x p l o z i i l e. Arderile şi exploziile au loc printr-un mecanism în lanţ ramificat. H. D a v y, în 1915, a făcut primele experienţe asupra inflamării gazului „grisou" studiat apoi de M a l l a r d şi H. L e C h a t e l i e r (1882). Pentru aprinderea gazelor, determinarea punctelor de inflamare etc., s-au propus diferite procedee (T a f f a n e l, L e F l o c h — 1913, L a f f i t t e şi P r e t t r e—1928, F a l k—1906, D i x o n—1909, G o l d m a n—1929 etc.).

Viteza unei reacţii poate deveni uneori atît de mare, încît amestecul poate reacţiona instantaneu. Dacă reacţia are loc într-un spaţiu închis şi este puternic exotermă, căldura de reacţie nu se poate transmite mediului ci produce creşterea temperaturii care accelerează reacţia pînă la explozie. Dacă gazele se întîlnesc numai în zona de reacţie sau dacă combustibilul iese cu viteză mare printr-o duză (bec Bunsen), exploziile devin staţionare şi se numesc flăcări.

Reacţia gazului detonant. Amestecul de hidrogen şi oxigen poate fi aprins cu o scînteie electrică care produce atomi liberi. Aprinderea şi atomii liberi, se mai pot obţine prin disocierea moleculelor cu o flacără. Atomii liberi iniţiatori se pot introduce din afară în amestecul de gaze.

Sub temperatura de 450°C, combinarea hidrogenului cu oxigenul în fază gazoasă este lentă. În reacția inițiată cu atomi de hidrogen se formează apă oxigenată, după următorul mecanism probabil:

$$1)\ H + O_2 + M = HO_2^{\cdot} + M \qquad (295)$$

$$2)\ HO_2^{\cdot} + H_2 = H_2O_2 + H \qquad (296)$$

Nu rezultă un lanț lung fiindcă presiunea fiind mică, drumul liber mijlociu este mare, atomii de hidrogen dispar repede în ciocniri triple sau pe perete, probabilitatea de întrerupere este mare. Pierderea radicalilor și atomilor liberi prin recombinare pe perete nu poate fi compensată de formarea lor prin bifurcarea lanțului. Reacția este lentă.

O reacție mai rapidă poate apărea sub temperatura de 450 °C prin acțiunea catalitică a unor suprafețe solide (F. Haber, H. N. Alyen.

La presiuni joase și între temperaturile de 450 și 550°C are loc o reacție lentă, de tip înlănțuit ramificat, ce se observă pe pereți și apoi la o creștere a presiunii (limita l_1) combinarea se face în toată masa, fără explozie din cauza presiunii reduse (flacără rece).

Urmează a doua limită de presiune (limita l_2) care la temperatura de 550°C este de circa 100 mm Hg de la care începe o reacție lentă și apoi o nouă limită (limita l_3) la care începe explozia (fig. 362 și 363).

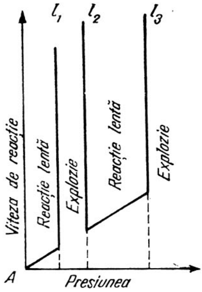


Fig. 362

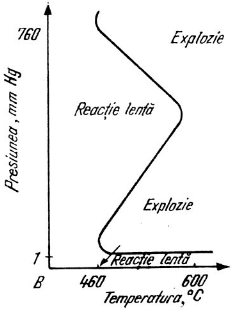


Fig. 363

Pentru inițierea procesului se produc radicali HO și atomi liberi H prin reacțiile probabile:

$$3)\ H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H \qquad (297)$$

$$4)\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ OH \qquad (298)$$

$$5)\ H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH \qquad (299)$$

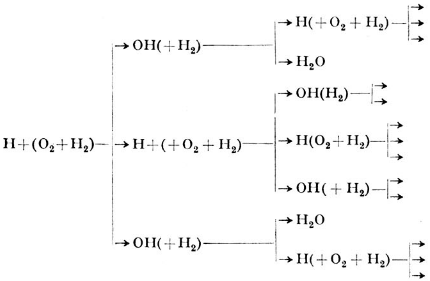
Reacțiile de mai sus se pot produce și pe cale eterogenă.
Cele mai probabile reacții de propagare sînt :

$$6)\ HO\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H \quad \Delta H = -12\ \text{kcal/mol} \quad (300)$$

$$7)\ H + O_2 \rightarrow OH + O \quad \Delta H = 14\ \text{kcal/mol} \quad (301)$$

$$8)\ O + H_2 \rightarrow OH + H \quad \Delta H = -1\ \text{kcal/mol} \quad (302)$$

Ultimele două reacții duc la triplarea propagatorilor de lanț într-o singură ramificare ceea ce provoacă o reacție explosivă :



Întreruperea lanțului se realizează prin reacții pe perete sau prin ciocniri trimoleculare de tipul :

$$9)\ H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \quad (304)$$

$$10)\ OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M \quad (305)$$

$$11)\ HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (306)$$

Apa oxigenată este un produs final deoarece reacționează dînd apă și radicalul $HO_2^{\cdot}$ mai puțin activ :

$$12)\ H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (307)$$

Lumina emisă de flacăra de hidrogen este energia radiantă pusă în libertate în reacția în care dispar radicalii HO· (V. Kondratiev). Atomii liberi de hidrogen au fost puși în evidență prin metode fizice. Existența radicalilor· OH și $HO_2^{\cdot}$ a fost dovedită pe cale spectrală.

După N. Semenov (1927) sub limita inferioară de explozie ramificările de lanț sînt compensate prin procesul de dezactivare a propagatorilor pe pereții vasului. Variația acestei limite de presiune, cu dimensiunile vasului și gazele străine care micșorează difuziunea este un argument. Pentru reacția (301) difuziunea este determinantă, ori prin această reacție se provoacă ramificarea. La formarea limitei inferioare de presiune contribuie și reacția (304) care necesită ciocniri triple și care devin rare

cu scăderea presiunii. Pentru prima limită de presiune l_1, N. Semenov a dat relația :

$$p_{H_2} \cdot p_{O_2}\left(1 + \frac{p_x}{p_{H_2} + p_{O_2}}\right)d^2 = \text{const} \tag{308}$$

unde p_x este presiunea gazului străin ce micșorează difuziunea și d diametrul tubului.

Prima limită de explozie fiind determinată de difuziune, depinde puțin de temperatură. În jurul celei de-a doua limite de explozie ruperile de lanț nu se fac pe pereți deoarece atomii de hidrogen se consumă în interior prin ciocnire triplă (304) întrucît dimensiunile vasului nu o influențează.

Cu creșterea presiunii, caracterul exploziv dispare, apare un proces cvasistaționar lent. Adaosul unui gaz inert lărgește limita și arată că ramificările se rup de fapt în ciocniri triple (de exemplu H + H sau H + + OH). Admițînd că variația de presiune se datorește faptului că același propagator de lanț intervine într-o reacție de ramificare (301) și în ciocniri triple (295) se scrie :

$$\text{Viteza de ramificare} = 2\ k_7\ [H]\ [O_2] \tag{309}$$

$$\text{Viteza de captare a H} = \Sigma\ k_1\ [H]\ [O_2]\ [M] \tag{310}$$

O reacție cvasistaționară este posibilă numai cînd.

$$\Sigma k_1[M] = 2k_7 \tag{311}$$

Factorul 2 provine din faptul că în urma proceselor (301) și (302) în afară de lanțul inițial pornesc încă două lanțuri. Suma arată că diferitele molecule prezente pot stabiliza în măsură diferită radicalii HO_2 prin reacții de tipul (295). Dezvoltînd suma (311) se obține :

$$ap_{H_2} + bp_{O_2} + cp_x = \text{const}, \tag{312}$$

care redă variația celei de-a doua limite de explozie cu temperatura. Suma este constantă la o temperatură dată.

Variația celei de-a doua limite de presiune cu temperatura (v. fig. 362) se obține pe baza considerațiilor următoare : Energia de activare necesară reacției (295) este egală cu zero și frecvența ciocnirilor triple variază puțin cu temperatura T, în schimb reacția (301) necesită o mare energie de activare. În acest caz constanta k_7 crește puternic cu temperatura și această creștere poate fi depășită prin creșterea concentrației moleculelor inerte M, pentru îndeplinirea condiției (311), valorile constantei k_1 fiind practic constante.

Reacția cvasistaționară peste a doua limită de explozie se accelerează cu presiunea. Viteza crește cu dimensiunile vasului. Deci, viteza este limită de ruperi de lanț pe pereți :

$$13)\ HO_2 \rightarrow 1/2H_2O \qquad (313)$$

$$14)\ H \rightarrow \text{perete} \qquad (314)$$

$$15)\ HO \rightarrow \text{perete} \qquad (315)$$

Există incertitudini asupra reacției (1) inițiale. Luînd în considerare viteza acesteia printr-o valoare oarecare v_1 nedefinită și aplicînd radicalilor instabili (H, HO, O, HO_2) condiția stării cvasistaționare în cazul reacției neexplozive dintre a doua și a treia limită de presiune și ținînd seama de reacțiile 1, 5, 6, 7, 8, 13 cu excepția lui (296) la care temperatura nu are rol important se obține pentru viteza de formare a apei :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{v_1\left[\frac{1,5\ k_{13} + 2k_5[H_2]}{k_{13} + k_5[H_2]}\right]}{1 - \frac{2k_7}{\Sigma k_1[M]} - \frac{k_5[H_2]}{k_{13} + k_5[H_2]}} \qquad (316)$$

Expresia (316), inutilizabilă fără cunoașterea lui v_1, consideră numai relația (313) ca proces de rupere a lanțului și nu explică existența primei limite de explozie. Totuși, această expresie explică existența limitei a doua și a treia de explozie. Starea staționară dispare cînd numitorul expresiei (316) devine zero. Micșorînd presiunea, al doilea termen de la numitor crește, al treilea se micșorează, pînă cînd numitorul este zero pentru a doua limită de explozie. Mărind presiunea, al doilea termen de la numitor scade, iar al treilea crește. La o presiune dată, numitorul devine zero pentru a treia limită de explozie.

Cînd numărul reacțiilor de inițiere este egal cu al celor de întrerupere în unitatea de timp, reacția decurge liniștit, se stabilește o concentrație staționară de atomi și radicali liberi. Explozia are loc cînd reacțiile de inițiere sînt mult mai numeroase decît cele de întrerupere. La presiuni joase sub limita inferioară de explozie, drumul liber mijlociu al moleculelor este mare, atomii și radicalii difuzează ușor la perete și se dezactivează. La presiuni mai înalte decît limita a doua de explozie, drumul liber al moleculelor scade, probabilitatea producerii reacțiilor trimoleculare crește, dispar atomii și radicalii liberi, se întrerup lanțurile.

Arderea fosforului, sulfului, oxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat și a substanțelor organice decurg în fază omogenă gazoasă, prin reacții înlănțuite, la care participă atomi și radicali liberi.

23

FOTOCHIMIA

Fotochimia studiază transformările chimice ale substanţelor sub acţiunea luminii. J. H. Schultze (1927) a notat primul acţiunea luminii asupra sărurilor de argint.

T. von Grotthus (1817) şi J. W. Draper (1841) au stabilit legea : numai fracţiunea de lumină absorbită provoacă schimbări fizice şi chimice ale corpurilor, cea transmisă sau reflectată nu are efect. R. W. Bunsen şi H. E. Roscoe (1855—62) studiind combinarea hidrogenului cu clorul au stabilit (1862) legea acţiunii fotochimice, după care acţiunea fotochimică este proporţională cu produsul intensităţii luminoase şi cu timpul de acţiune. Paralel cu acest tip de fenomene s-a studiat absorbţia luminii prin straturi omogene. H. Lambert (1760) a stabilit legea acestei absorbţii. R. W. Bunsen (1857) a introdus denumirea de coeficient de extincţie, iar A. Beer (1852) a extins legea lui H. Lambert. S-au descoperit reacţii fotochimice de descompunere (Seekamp — 1865), de oxido-reducere (G. Ciamician — 1866), de izomerizare (C. Liebermann — 1895), de polimerizare (C. Liebermann—1895), reacţii de sinteză fotochimică (C. D. V. Engler — 1895).

Aplicarea teoriei cuantelor la procesele fotochimice a dus la descoperirea legii echivalenţei (A. Einstein — 1912). A fost descoperită fluorescenţa (Grimaldi şi R. Boyle — secolul XVI) şi fototropia (W. Marckwald — 1899).

Chimiluminiscenţa a fost descoperită de H. Brandt (1670). Teoria cuantelor şi studiul spectrelor moleculare au dat un impuls considerabil acestui domeniu.

Lumina este o radiaţie electromagnetică, a cărei viteză de propagare în vid este $c = 3\cdot10^{10}$ cm·s^{-1}. Natura ondulatorie a luminii se dovedeşte prin fenomene de interferenţă, difracţie şi polarizare. Între viteza c, frecvenţa ν şi lungimea de undă λ există relaţia : $\lambda\nu = c$. Lungimile de undă se măsoară în metri (cm, mm etc.), microni ($1\ \mu = 10^{-6}$ m $= 10^{-4}$ cm), milimicroni ($1\ m\mu = 10^{-3}\ \mu = 10^{-7}$ cm), Ångström (1 Å $= 10^{-8}$ cm $=$ $= 10\ m\mu$), unităţi X ($1UX = 10^{-3}$ Å $= 10^{-11}$ cm) sau unităţi atomice

(1 u. a = 0,528 Å). Radiațiile electromagnetice se împart în domenii (fig. 364).

La începutul secolului XX, s-a descoperit natura corpusculară a luminii. Dualismul undă-corpuscul asupra naturii luminii se menține și astăzi. Emisia și absorbția au loc discontinuu, prin porțiuni de energie numite cuante de lumină sau fotoni. Energia unui foton este $E = h\nu$, unde h este constanta lui M. Planck ($h = 6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ erg·s, iar ν este frecvența luminii exprimată în s^{-1} sau Hertz (Hz).

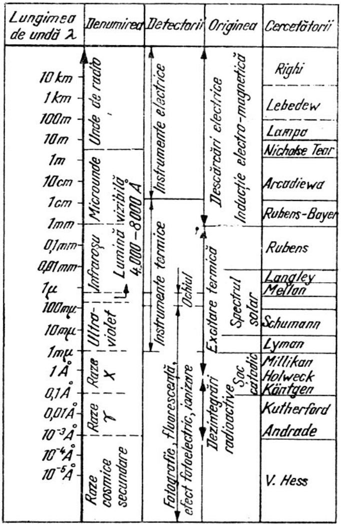


Fig. 364

Moleculele și atomii posedă energie cuantificată (cu excepția energiei cinetice de translație). Ele trec dintr-o stare în alta prin emisie sau absorbție de fotoni. Stările cuantificate în molecule se referă la repartiția electronilor în moleculă, la vibrația atomilor în moleculă și la rotațiile lor. Mărimea fotonilor necesară provocării unei tranziții de la o stare electronică la alta sau de la o stare de vibrație la alta sau de la o stare de rotație la altă stare de rotație este diferită. Pentru molecula de acid clorhidric, spectrul electronic este provocat de fotoni cu lungimi de undă $\lambda \cong 2000$ Å (ultraviolet), spectrul de vibrație este provocat de fotoni cu lungime de undă $\lambda \cong 3\ \mu$ (infraroșu) și spectrul de rotație este provocat de fotoni cu lungimi de undă de $\lambda = 0{,}03$ mm $\cong 30\ \mu$ (infraroșu îndepărtat).

Spectrele moleculelor în stare gazoasă sînt spectre de bandă. Aceste benzi sînt formate din linii foarte dese. Structura spectrelor de bandă se poate explica admițînd că au loc tranziții între nivelele energetice, electronice, de vibrație și rotație cuantificate ale moleculei printr-un proces de absorbție și emisie. Spectrele atomilor sînt spectre de linii. S-au asociat benzi de absorbție în infraroșu cu vibrațiile unor grupe de atomi. Compușii care conțin aceleași grupe caracteristice dau spectre analoge, ceea ce este important în determinarea structurii moleculelor. Spectrele electronice

ale lichidelor constau din cîteva benzi ce apar în ultraviolet. Spectrul electronic este provocat de fotoni cu energie mare. Spectrele electronice sînt cele ce trebuie considerate în conexiune cu reacţiile fotochimice. Radiaţiile infraroşii afectează numai energia de rotaţie şi de vibraţie a unei molecule şi deci rar rezultă o reacţie fotochimică.

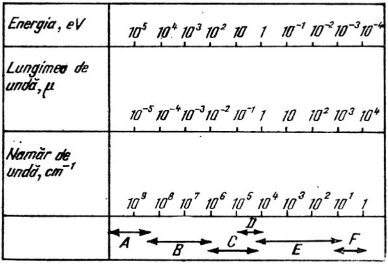


Fig. 365

Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *A* (fig. 365) cu materia produce raze γ (ionizare şi transformări nucleare). Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *B* produce raze *X* (tranziţii electronice între orbitali interni). Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *C* (ultraviolet) produce tranziţii electronice între orbitali externi. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *D* (vizibil) produce tranziţii electronice între orbitali externi. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *E* (infraroşu) cu materia produce tranziţii de vibraţie şi rotaţie în ultravioletul îndepărtat. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *F* (microunde) produce tranziţii de rotaţie.

LEGILE FOTOCHIMIEI

Legea lui Th. von Grotthus şi J. W. Draper. Această lege arată că pentru ca o reacţie fotochimică să se producă este necesar ca reactanţii să absoarbă lumina. Reciproca nu este valabilă. Lumina absorbită de o substanţă poate fi folosită şi pentru a excita atomii şi moleculele, poate fi reemisă, poate fi transformată în energie termică, fără să aibă loc o reacţie fotochimică.

Legea lui R. W. Bunsen şi H. E. Roscoe. Această lege arată că într-o reacţie fotochimică endotermă se obţine aceeaşi cantitate de substanţă pentru aceeaşi valoare a produsului It, independent de intensitatea radiaţiei incidente I. Pe baza acestei afirmaţii se poate scrie relaţia :

$$I_1t_1 = I_2t_2 \quad (1)$$

Cu alte cuvinte cantitatea m de substanță obținută într-o reacție fotochimică endotermă este proporțională cu produsul It:

$$m = KIt \tag{2}$$

unde K este o constantă.

Legea echivalenței fotochimice. A. Einstein (1905) și J. Stark (1908) au dedus termodinamic legea echivalenței fotochimice. Conform acesteia, fiecare moleculă care ia parte la o reacție indusă de lumină, absoarbe o cuantă de energie și îi corespunde un proces chimic elementar. Deci, dacă nu este vorba de reacții în lanț sau paralele, pentru fiecare cuantă absorbită reacționează o moleculă. Dacă frecvența radiației este ν, atunci cuanta absorbită este $h\nu$ și energia E absorbită de un mol se scrie:

$$E = \mathbf{N}h\nu = \mathbf{N}h\frac{c}{\lambda} \tag{3}$$

unde c este viteza luminii, iar λ lungimea de undă a radiației absorbite. Cu $\mathbf{N} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$, $h = 6{,}624 \cdot 10^{-27}$ și $c = 2{,}9977 \cdot 10^{10}$, energia se obține în ergi și împărțind cu $4{,}184 \cdot 10^{10}$ se obține valoarea în kcal:

$$E = \frac{2{,}859 \cdot 10^{5}}{\lambda}\ \text{kcal/mol} \tag{4}$$

lungimea de undă λ fiind exprimată în Å. O particulă care absoarbe un foton de lungime de undă $\lambda = 2537$ Å, ia o cantitate de energie pe care ea ar poseda-o numai la 38000°K sub formă de agitație termică medie. Lumina furnizează o energie foarte mare, care transformă moleculele în molecule excitate, capabile de reacție în sensul cineticii chimice. Această energie este suficient de mare ca să rupă molecula în atomi, fără a determina reacții consecutive, așa cum s-a observat în majoritatea reacțiilor fotochimice.

Valorile $h\nu$ în erg, cal·g pentru lungimi de undă cuprinse între 1000 și 10 000 Å sînt date în fig. 366. Curba *I* reprezintă cantitățile de căldura exprimate în cal.g conținute în N fotoni pentru fiecare lungime de undă. Se poate face o comparație cu căldură de reacție. Curba *II* arată cîți fotoni $h\nu$ sînt conținuți într-o lumînare F. A. Hefner ($22{,}6 \cdot 10^{-6}$ cal·g·$\cdot$cm^{2}·s^{-1}) pentru fiecare lungime de undă.

Lumînarea F. Hefner Alteneck (1884) este lumina unui arc cu vapori de mercur, lampă de acetat de amil sau lampă cu filament de cărbune standardizată, înlocuită în anul 1941 cu lumînarea internațională notată b. int (bougie internationale). Aceasta reprezintă o fracțiune din intensitatea luminoasă produsă de lămpile etalon cu filamente de carbon în vid.

Astăzi se utilizează în locul lumînării internaționale unitatea numită candelă (cd). Candela este a 60-a parte din intensitatea luminoasă normală

a unui cm² de radiator integral (corp negru) la temperatura de solidificare a platinei (1773,5°C). O candelă este egală cu 0,9807 lumînări internaţionale.

Cuanta din raza violetă a mercurului cu $\lambda = 4047$ Å, corespunde la energia $10{,}5 \cdot 10^{-20}$ cal·g şi o moleculă gram de aceste cuante reprezintă

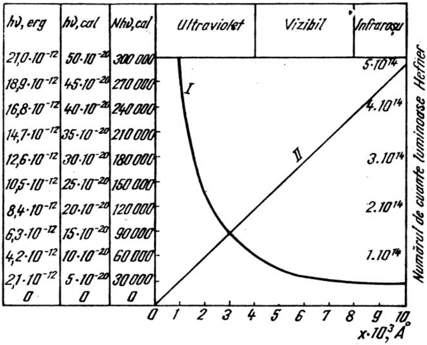


Fig. 366

energia de 63 000 cal·g. O lumînare F. A. Hefner corespunde la $2 \cdot 10^{14}$ cuante de lumină. O astfel de sursă trebuie să lumineze o suprafaţă de 1 cm² timp de $\frac{6 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 10^{14}} = 3 \cdot 10^{9}$ s $= 82$ ani, pentru a-i trimite un mol.g de cuante de lungime de undă $\lambda = 4047$ Å.

Randamentul cuantic fotochimic. Potrivit legii echivalenţei, un mol de substanţă ar trebui să se descompună pentru fiecare $\frac{2{,}859 \cdot 10^{5}}{\lambda}$ kcal de radiaţie absorbită. Cu alte cuvinte, pentru o radiaţie echivalentă cu 1 kcal trebuie să se descompună $\frac{\lambda}{2{,}859 \cdot 10^{5}}$ mol. Randamentul cuantic se defineşte ca numărul de molecule descompuse de fiecare cuantă absorbită:

$$\varphi = \frac{\text{Număr de molecule ce dispar sau se formează}}{\text{Număr de fotoni absorbiţi}} \tag{5}$$

Acest raport ar trebui să fie egal cu unitatea, dacă legea lui A. Einstein ar fi valabilă. Legea se aplică numai la procese fotochimice primare (M.

B o d e n s t e i n). În multe reacții numai o parte din fotonii absorbiți produc transformări chimice. Randamentul φ este mai mic decît unitatea. Restul fotonilor pot, de pildă, provoca șocuri de speța a doua. Dacă procesul fotochimic primar este conectat cu reacții secundare într-o formă stoechiometrică simplă, φ poate fi un număr întreg 1, 2 sau 3.

Dacă E este energia absorbită cu ocazia reacției a n mol, N_R fiind numărul de molecule reacționate, randamentul fotochimic se scrie:

$$\varphi = \frac{N_R}{\frac{E}{h\nu}} = \frac{n\mathbf{N}h\nu}{E} \tag{6}$$

unde $E/h\nu$ reprezintă numărul de fotoni consumați de cei n mol și $\mathbf{N}$ numărul lui Avogadro.

Randamentul energetic al reacțiilor fotochimice. Se poate pune problema care este fracția dintre energia cerută de reacție (randamentul cuantic) și energia efectiv consumată (energia absorbită de un mol). E. W a r b u r g (1911) a arătat că dacă se măsoară randamentul cuantic φ al unei reacii fotochimice endoterme și dacă se cunoaște energia ΔH (în kcal/mol) necesară pentru acest fenomen (din date termochimice), randamentul energetic fotochimic, pentru frecvența ν este:

$$\eta = \frac{\text{energie necesară}}{\text{energie absorbită}} = \frac{\varphi \Delta H}{\mathbf{N}\cdot h\cdot \nu\cdot 2{,}4\cdot 10^{-8}} \tag{7}$$

Pentru acidul bromhidric, energia necesară fotolizei, este dată de căldura de reacție:

$$1/2\,Br_2 + 1/2\,H_2 = HBr \qquad \Delta H = 8{,}66\ \text{kcal/mol} \tag{8}$$

care este și căldura de descompunere. Randamentul cuantic după E. W a r b u r g este $\varphi = 2$ și deci se poate scrie pentru $\lambda = 2054$ Å:

$$\eta = \frac{2\cdot 8{,}66\cdot 2054\cdot 10^{-8}}{2{,}9\cdot 10^{10}\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 6{,}6\cdot 10^{-27}\cdot 2{,}4\cdot 10^{-8}} = 0{,}12 \tag{9}$$

Deci la fotoliza acidului bromhidric gazos cu $\lambda = 2054$ Å, 12% din energia incidentă este folosită fotochimic.

Echilibrul fotochimic. O serie de reacții reversibile sînt influențate de lumină în una sau în ambele direcții. Poziția echilibrului este diferită de cea a echilibrului termic din cauză că i s-a dat sistemului energie prin absorbția unei radiații. Dacă viteza de reacție dintr-un sens și în celălalt este egală, este vorba de o stare fotostaționară. Starea de echilibru depinde de intensitatea luminii absorbite. Cînd echilibrul s-a atins, absorbția luminii nu mai poate produce transformări chimice și ea este convertită

în căldură. Cînd sursa de radiaţii se îndepărtează, sistemul se schimbă pînă la atingerea echilibrului termodinamic la temperatura şi presiunea respectivă. Nu este vorba de o cataliză fotochimică. În lumina monocromatică, echilibrele fotochimice sînt de trei feluri :

$$\text{a)} \quad A \underset{\text{întuneric}}{\overset{\text{lumină}}{\rightleftarrows}} B \tag{10}$$

$$\text{b)} \quad A \underset{\text{raze } \lambda_2}{\overset{\text{raze } \lambda_1}{\rightleftarrows}} B \tag{11}$$

$$\text{c)} \quad A \underset{\text{raze } \lambda_1}{\overset{\text{raze } \lambda_1}{\rightleftarrows}} B \tag{12}$$

Cînd dioxidul de azot este expus luminii cu $\lambda = 3700$Å , el se descompune în oxid de azot şi oxigen. Combinarea acestora este o reacţie termică (R. G. W. Norrish — 1927) :

$$2NO_2 \underset{\text{întuneric}}{\overset{\text{lumină}}{\rightleftarrows}} 2NO + O_2 \tag{13}$$

Presiunea gazului variază la început în urma descompunerii dioxidului de azot şi apoi rămîne constantă cînd s-a atins faza staţionară. O parte din creşterea presiunii se datoreşte şi creşterii temperaturii. În calculul randamentului cuantic trebuie să se ţină seama şi de procesul invers, care pentru $\lambda \leqslant 3700$ Å este 2. Randamentul aparent este mai mic decît această valoare şi el scade dacă se adaugă oxigen sau oxid de azot sistemului. Formarea hidracizilor are loc prin proces de tipul (b) şi (c). (A. Cohen şi Vassilieva) (tabelul 226).

Tabelul 226. **Proporţia de hidracizi formată la diferite lungimi de undă**

Hidracidul	$\lambda > 2200$ Å	$\lambda > 2500$Å	$\lambda > 3000$ Å
HCl	99,58 %	100 %	100 %
HBr	0 %	80 %	100 %
HI	7,6 %	0 %	0 %

ABSORBŢIA LUMINII

Legea J. Lambert. Dacă un flux luminos de intensitate I_0 cade pe o cuvă cu soluţie, o parte din acesta se reflectă, I_r, pe suprafaţa cuvei, o parte este absorbită I_a de soluţie şi o parte cu intensitatea I trece prin cuvă. Deci :

$$I_0 = I_a + I_r + I \tag{14}$$

Repartiţia intensităţii iniţiale a fluxului luminos I_0 între cele trei fascicule este independentă de valoarea I_0. Deci :

$$\frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I}{I_0} = 1 \tag{15}$$

Raporturile acestea se numesc : putere reflectoare R, putere absorbantă A şi respectiv transparenţă T. Între aceste mărimi există relaţia :

$$T = 1 - (R + A) \tag{16}$$

P. Bouguer şi apoi J. Lambert (1760) au stabilit că intensitatea fluxului luminos absorbit de straturi de aceeaşi grosime, din aceeaşi substanţă este aceeaşi.

Intensitatea fluxului luminos absorbit (neglijînd cel reflectat) de moleculele care se excită, este proporţională cu numărul moleculelor absorbante, adică cu grosimea x a stratului absorbant şi concentraţia c a substratului absorbant. Dacă I_0 este intensitatea fluxului luminos incident şi I intensitatea fluxului luminos într-un punct oarecare al stratului absorbant, se poate scrie că scăderea intensităţii fluxului luminos $-\mathrm{d}I$ într-un strat de grosime $\mathrm{d}x$ este proporţională cu intensitatea fluxului luminos I şi cu grosimea stratului $\mathrm{d}x$:

$$-\mathrm{d}I = aI\,\mathrm{d}x \tag{17}$$

unde a este o constantă.

Separînd variabilele şi integrînd se obţine :

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{\mathrm{d}I}{I} = a\int_0^x \mathrm{d}x \tag{18}$$

$$\ln\frac{I_0}{I} = ax \quad \text{sau} \quad I = I_0\cdot \mathrm{e}^{-ax} \tag{19}$$

Trecînd la logaritmi zecimali se obţine :

$$\lg\frac{I_0}{I} = bx \quad \text{sau} \quad I = I_0\,10^{-bx} \tag{20}$$

unde $b = 2{,}303\ a$. Această expresie reprezintă legea P. Bouguer şi J. Lambert (1760). Primul termen din această expresie se numeşte extincţie (E) sau densitate optică şi reprezintă gradul de slăbire a intensităţii fluxului luminos care trece prin substanţă. Parametrul a reprezintă coeficientul de absorbţie al substanţei considerate. Constanta b reprezintă coeficientul de extincţie al substanţei considerate.

Se admite că :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{10} \tag{21}$$

și fiindcă $\frac{1}{10} = 10^{-1}$, rezultă $10^{-bx} = 10^{-1}$ și $bx = 1$, de unde $b = \frac{1}{x}$.
Deci coeficientul de extincție b este egal numeric cu valoarea inversă a grosimii stratului de soluție (măsurat în centimetri) care micșorează de zece ori intensitatea luminii ce a trecut prin substanță. Coeficientul de extincție depinde de natura substanței dizolvate și lungimea de undă a luminii incidente. A. Beer a stabilit relația următoare pentru o substanță gazoasă sau lichidă :

$$b = \varepsilon c \tag{22}$$

unde c este concentrația și ε un coeficient care nu depinde de concentrație. Cele de mai sus, conținute într-o singură formulă exprimă legea P. Bouguer — J. Lambert — A. Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c x} \tag{23}$$

Cînd c se exprimă în mol-g la litru și x în cm, coeficientul se numește coeficient molar de extincție. El depinde de lungimea de undă a luminii incidente, natura substanței dizolvate, temperatura soluției și corespunde extincției soluției molare. Raportul dintre intensitatea fluxului luminos care a trecut prin soluție I și intensitatea fluxului luminos incident I_0 se numește transparență sau transmisie și se notează cu T :

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c x} \tag{24}$$

Pentru grosimea unui strat de 1 cm, T se numește coeficient de transmisie. Logaritmul mărimii inverse transmisiei se numește extincție E sau densitate optică D :

$$E = D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c x \tag{25}$$

Deci, extincția este direct proporțională cu concentrația substanței din soluție, ceea ce

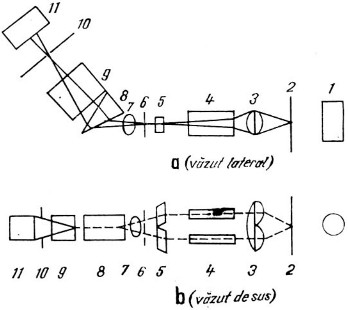


Fig. 367

permite o determinare cantitativă a concentrației din extincție. Concentrația unei soluții se poate determina prin comparația vizuală a colorației probei cu o serie de soluții etalon (de concentrații cunoscute), cu ajutorul colorimetrelor (Duboscq etc.), al spectrofotometrelor sau fotocolorimetrelor. Spectrofotometrele (fig. 367) sînt de trei feluri : unele în care diferitele lungimi de undă se obțin descompunînd lumina albă cu

ajutorul unei prisme, altele în care diferitelele lungimi de undă se realizează cu ajutorul unor filtre şi ultimele în care se utilizează o reţea. Raza luminoasă de la sursă *1* trece prin diafragma *2*, prin sistemul complex de lentile *3* şi dă două fluxuri de aceeaşi intensitate. Unul trece prin cuva cu soluţie *4*, celălalt prin cea cu dizolvant. Prin prisma cu reflexie totală internă *5* şi diafragma *6*, prin sistemul de lentile *7*, ambele fascicule ajung la prisma *8* care le descompune în componentele spectrului. De aici pătrund în polarizorul *9* unde se polarizează în direcţii perpendiculare. Diafragma *10* lasă să treacă numai radiaţiile de o anumită lungime de undă. Ambele fascicule se observă în analizorul *11*, prin a cărui rotaţie se egalează intensitatea ambelor cîmpuri. Determinînd unghiul de rotaţie al analizorului α_1 într-o poziţie a cuvelor şi α_2 cu cuvele interschimbate se obţine coeficientul de extincţie :

$$\varepsilon = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2}{cx} \tag{26}$$

Abaterile de la legea J. Lambert — A. Beer sînt provocate de influenţa ionilor străini, disocierea compuşilor coloraţi, influenţa ionilor de hidrogen asupra compusului colorat, formarea unor combinaţii complexe, variaţia coloraţiei cu timpul, cu temperatura, cantitatea de reactiv, ordinea adăugării reactivilor etc.

Absorbţia continuă. J. Franck (1925) a interpretat absorbţia continuă a moleculei printr-o disociere în atomi, radicali şi molecule. Creşterea energiei de vibraţie ce însoţeşte tranziţia electronică este aşa de mare încît legătura între atomi se rupe. Limita de convergenţă a benzilor discrete reprezintă minimum de energie necesară disocierii într-o stare electronică oarecare. Absorbţia la lungimi de undă mai scurte faţă de limita de convergenţă se transformă în energie cinetică şi apare ca energie calorică.

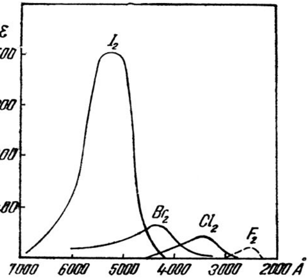


Fig. 368

În spectrul molar al iodului (fig. 368) se vede că punctul de convergenţă este la 4991 Å. Ţinînd seama de relaţia $E = h\nu$ se calculează energia corespunzătoare pe mol : $E = \frac{2{,}859 \cdot 10^5}{4991} = 57{,}3$ kcal. Căldura de disociere determinată termochimic este 35,5 kcal/mol. Diferenţa apare din faptul că unul dintre atomi se formează în stare excitată :

$$I_2 + h\nu = I + I^* \tag{27}$$

Spectrul de arc al atomilor de iod constă din dubleți. Diferența de energie între dubleții $^2P_{3/2}$ și $^2P_{1/2}$ este de 21,7 kcal. Un atom de iod care apare în reacția de mai sus este în stare normală $^2P_{3/2}$ și altul în stare excitată $^2P_{1/2}$. Căldura de disociere în doi atomi normali de iod este deci 57,3 — —21,7 = 35,6 kcal. Căldura de disociere din date spectroscopice E_{spectr} și termice E_{term} este dată în tabelul 227. Randamentul formării acestor atomi este mic din cauza recombinării lor prin ciocniri trimoleculare.

Taebelul 227. **Căldura de disociere a unor substanțe determinată spectroscopic și termic, în kcal**

Substanța	Limită Å	E, kcal	$E_{excitație}$	E_{spectr}	E_{term}
Cl_2	4785	59,7	2,5	57,2	57,0
Br_2	5107	55,9	10,4	45,5	46,2
I_2	4991	57,3	21,7	35,6	35,5
H_2	849	336,0	234,0	102,0	~100

Absorbția discontinuă (V. Henri — 1924). Acest fenomen constă în apariția în benzile electronice a cuantizării de vibrație, însă din cauza structurii fine de rotație aceste benzi apar difuze. Spectrele cu absorbție discontinuă se numesc spectre de predisociere și au fost observate la molecule poliatomice ca SO_2, NH_3, NO_2. În urma unei absorbții a radiației din această regiune, molecula trece într-o stare excitată în care au loc în același timp tranziții de vibrație. Timpul de redistribuire a energiei și de trecere în altă stare în care are loc disocierea este de circa 10^{-10} s, deci mai mic decît cel necesar pentru o rotație completă. Pentru acest motiv, în spectru nu apare structura fină de rotație (G. Herzberg — 1930). În concluzie, o radiație absorbită în regiunea de predisociere poate duce la disociere. Recombinarea atomilor și radicalilor fiind foarte rapidă, randamentul disocierii este slab.

Absorbția discontinuă cu structură fină. În această regiune, absorbția unei radiații de către o moleculă provoacă o activare sau excitare a moleculei dintr-o stare electronică în alta, însoțită de schimbări ale stării de vibrație și rotație. Dacă energia moleculei excitate este suficientă spre a rupe o legătură a moleculei, procesul nu prezintă importanță fotochimică. Molecula poate pierde excesul de energie într-o perioadă de 10^{-7}—10^{-8} s fie ca rezultat al ciocnirilor cu alte molecule (predisociere indusă) cu care ocazie energia electronică se transformă în energie de tranziție adică în căldură, fie prin emisia acesteia (fluorescență). Viața unei molecule excitate este cel puțin 10^{-8} s, deci ea poate suferi cîteva vibrații și rotații înainte de disociere și deci spectrul are o structură definită (predisociere, G. K. Rollefson și H. Burton — 1938). În cazul predisocierii induse (ca urmare a ciocnirilor) randamentul disocierii depinde de presiune, iar cînd disocierea este spontană nu depinde de aceasta. Dacă timpul de re-

aranjare a energiei în moleculă este mare, probabilitatea este mare ca ea să se piardă prin fluorescenţă sau în ciocniri. Prima creşte, a doua descreşte cînd presiunea scade.

Din cauza efectelor intermoleculare în lichide liniile apar difuze chiar în domeniul de absorbţie discretă. Formarea de complecşi sau alte interacţiuni complică aceste spectre. În lichid, ciocnirile trimoleculare sînt mai probabile, deci creşte randamentul dezactivării moleculelor excitate sau al predisocierilor induse.

Interpretarea cuantică a spectrelor de absorbţie. Spectrele de absorbţie în vizibil şi ultraviolet ale moleculelor provin din salturi cuantice între diferitele stări electronice. Fiecare grupă de benzi corespunde unei astfel de tranziţii însoţită de cele de rotaţie şi vibraţie (în fază gazoasă). În lichid sau soluţie din cauza interacţiunilor nu se observă decît un domeniu de absorbţie continuă, poziţia maximului corespunde aproape cu frecvenţa unui salt electronic pur. Cînd diferenţa între starea electronică excitată şi nivelul fundamental este mică, absorbţia apare în spre lungimi de undă mari şi invers. Stările inferioare de excitaţie apar în compuşi nesaturaţi şi arilici manifestîndu-se în vizibil şi în ultravioletul apropiat. Electronii excitaţi se găsesc în grupele cromofore. Acţiunea batocromă a unor grupe se explică prin participarea electronilor acestor grupe la stările electronice excitate (Th. Foerster — 1939).

Abia cînd M. Planck (1900) a formulat teoria cuantelor şi A. Einstein (1905) a dezvoltat-o s-a putut da explicaţie fenomenului de absorbţie. Lumina nu poate fi absorbită decît cuantic, cuantă cu cuantă, în bloc, nu în fracţiuni de cuantă (legea absorbţiei cuantice a luminii).

Absorbţia luminii dată de legea I. Lambert — A. Beer se explică astfel : intensitatea fluxului luminos I_0 ($erg \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) este compusă dintr-un număr determinat $\frac{I_0}{h\nu}$ de fotoni de energie individuală $h\nu$.

Fracţiunea transmisă $\frac{I}{h\nu}$ depinde de două mărimi :

— de numărul moleculelor absorbante care se găsesc pe traiectoria fasciculului şi este dat de produsul cx;

— de probabilitatea cu care efectul de absorbţie are loc în moleculele absorbante la lungimea de undă considerată.

Această probabilitate rezultă din coeficientul molar zecimal de extincţie ε. Dacă într-un cub cu latura de 1 cm se găseşte o soluţie 0,01 M a unui halogen în tetraclorură de carbon se calculează că lumina trebuie să traverseze $6 \cdot 10^{18}$ molecule. Acest număr cît şi produsul cx sînt două expresii ale unui singur fapt.

Dacă se compară absorbţia iodului pentru $\lambda = 5200$ Å cu $\varepsilon = 10^4$ şi a clorului pentru $\lambda = 3300$ Å cu $\varepsilon = 10^2$, celelalte condiţii fiind egale, se observă că iodul absoarbe mai uşor decît clorul. În primul caz din :

$10^{\varepsilon cx} = 10^{10^4 \cdot 10^{-3} \cdot x} = 10^{100}$ cuante incidente, o singură cuantă $h\nu$ traversează stratul fără obstacol. În al doilea caz, probabilitatea de absorbţie este mai mică, deoarece din zece fotoni de lungime de undă $\lambda = 3300$ Å, unul traversează soluţia de clor.

FENOMENE FOTOFIZICE

La interacţiunea luminii cu materia, fenomenul primar care se produce este absorbţia cuantică a luminii. Fenomenele secundare pot fi de natură fotofizică sau fotochimică. Fenomenul primar de excitaţie a unei particule (molecule-atomi):

$$A + h\nu' \rightarrow A^* \tag{28}$$

poate fi urmat de procesele următoare:

a) Fluorescenţă şi eventual fosforescenţă:

$$A^* \rightarrow A + \quad h\nu' \, (h\nu' \leqslant h\nu) \tag{29}$$

b) Fluorescenţă sensibilizată:

$$A^* + C \rightarrow A + C^*; \qquad C^* \rightarrow C + h\nu'(h\nu' \leqslant h\nu) \tag{30}$$

c) Şocuri de specia a doua:

$$A^* \rightarrow A + \text{agitaţie termică} \tag{31}$$

Fenomenul primar poate fi o ionizare, un efect fotoelectric. Emiterea de radiaţii luminoase cu altă lungime de undă decît cele incidente absorbite poartă numele de *fotoluminiscenţă*. Se pot distinge două cazuri: *fluorescenţă* şi *fosforescenţă*. Emisia luminii ca urmare a excitării unei substanţe cu raze X, catodice sau radioactive (α, β, γ) se numeşte *radioluminiscenţă*. Emiterea unor radiaţii de corpurile solide supuse unor acţiuni mecanice se numeşte *triboluminiscenţă* (R o s e — 1841). Emiterea unor radiaţii ca urmare a unor reacţii chimice se numeşte *chimiluminiscenţă*. *Cristaloluminiscenţa* apare la cristalizarea unor substanţe (As_2O_3), *electroluminiscenţa* apare la descărcările electrice.

Interpretarea spectrelor de fluorescenţă. Fluorescenţa este determinată de un mecanism interior al moleculei, iar fosforescenţa se provoacă prin absorbţie de energie de la mediu. Fluorescenţa este un fenomen scurt deşi nu instantaneu. Fosforescenţa este un fenomen mai de durată.

E. B e c q u e r e l, R. W. W o o d, E. G a v i o l a, W. W i e n (1924) au produs ioni pozitivi într-un tub de descărcări, care au fost acceleraţi de un cîmp spre catod, unde o fracţiune se combină cu electroni şi

dau atomi sau molecule excitate, care trec printr-un orificiu practicat în catod într-o cameră de observație unde apare o radiație în vizibil sau ultraviolet ca urmare a revenirii particulelor la starea fundamentală. Din viteza ionilor măsurată din tensiunea de accelerare și intensitatea radiației măsurată cu un spectrofotometru se poate determina viața acestor particule excitate. O excitație electronică este foarte scurtă (10^{-8} s) una de vibrație este de circa 10^{-2} s și cea de rotație este de durată mai lungă. Deci în condiții anumite particulele excitate pot reveni la starea fundamentală (înainte de a suferi un șoc perturbator care să distrugă starea excitată) prin emisia unui întreg spectru de fluorescență.

La presiunea ordinară fiecare moleculă se ciocnește o dată de 10^{-10} s. Viața atomilor sau moleculelor excitate fiind mai mare înseamnă că pot avea loc cîteva ciocniri în acest timp. Ciocnirile neelastice între molecule excitate și inerte cresc cu presiunea. Cînd în procesul de ciocnire, energia de excitație se transformă în energie cinetică sau căldură, ciocnirea este de tipul al doilea. În ciocnirile de tipul întîi, la întîlnirea unui atom cu un electron rapid energia cinetică este convertită în energie de excitație. Ciocnirile de tipul al doilea se obțin în procesul de diluție cu un gaz inert cînd are loc extincția (stingerea) fluorescenței care este o altă cale de apreciere a vieții particulelor excitate.

Spectrul de fluorescență constă dintr-o bandă de linii clare. Radiația incidentă este absorbită; molecula trece printr-o tranziție electronică într-o stare excitată. Dacă nu are loc o ciocnire, după circa 10^{-7}—10^{-8} s, electronul se întoarce pe un nivel inferior emițînd o radiație cu frecvența definită de diferența energetică a celor două nivele.

G. G. Stokes (1852) a emis legea care-i poartă numele : *lungimea de undă a luminii emise prin fluorescență sau fosforescență este întotdeauna mai mare decît lungimea de undă a luminii excitante.* După teoria cuantelor, legea lui G. G. Stokes se interpretează considerînd că electronul ridicat inițial la un nivel superior de energie revine la starea fundamentală prin intermediul unor traiectorii intermediare și nu direct ca în fluorescența de rezonanță.

Spectrul de fluorescență constă dintr-o tranziție între două stări electronice, la care variază și numărul cuantic de vibrație și cel de rotație, de unde rezultă aspectul de bandă. Cu lumină monocromatică (5461 Å) se obține pentru eozină un spectru de fluorescență ce se compune dintr-o serie de dublete (37) situate de partea roșie a radiației excitante, raza primă coincizînd cu cea de excitare. În fig. 369, *a* este dată schema a două nivele electronice A și B, iar pe ordonată nivelele de vibrație. Pentru a explica faptul că spectrul constă din dublete, fiecare dublet (linie din figură) corespunde unui anumit Δv, unde v este numărul cuantic de vibrație, iar cele două linii ale dubletului corespund la $\Delta I = \pm 1$, unde I este numărul cuantic de rotație. În starea electronică A există mai multe

stări de vibrație. Săgeata punctată reprezintă excitarea electronului, cea plină reprezintă revenirea sa. Cînd excitarea nu a pornit din starea fundamentală de vibrație (fig. 369, *b*) apar în spectrul de fluorescență linii cu lungimea de undă mai mică decît a razei excitante, diferența de energie suplimentară este luată de la energia de agitație termică.

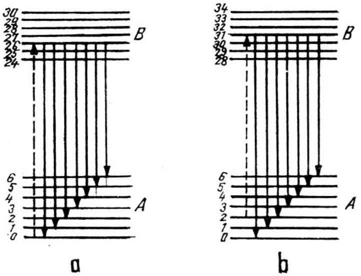


Fig. 369

Este suficientă o presiune de 10 mm Hg heliu pentru ca molecula să sufere în medie 4—5 șocuri înainte de emisie, care provoacă variația numerelor cuantice de vibrație și rotație pentru ca în consecință să apară un spectru de fluorescență chiar cu lumină monocromatică sub forma unei benzi. Creșterea numărului șocurilor cu presiunea poate dezactiva moleculele fără emiterea spectrului de fluorescență în unele cazuri.

Benzile formate din linii, în cazul vaporilor se transformă în lichide sau soluții, în adevărate benzi de absorbție și de emisie continue, printr-un mecanism de șocuri și influențe intermoleculare (J. Perrin). În soluție, multe substanțe organice și anorganice sînt rar fluorescente din cauza ciocnirilor prin care are loc o dezactivare și transformarea energiei în căldură. Dizolvantul, ionii (mai ales anionii SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-) influențează fluorescența. Mărirea viscozității care împiedică ciocnirile favorizează fluorescența. Fenolftaleinatul de sodiu cu fluorescență slabă în soluție este fluorescent în gelatină solidă etc.

Fluorescența sensibilizată și de rezonanță. Iluminînd vaporii de mercur amestecați cu vaporii altor metale (Na, Tl, Ag etc.) cu lungime de undă de 2537 Å, care nu este absorbită decît de vaporii de mercur, I. Franck și G. Cario (1923) au obținut atomi de mercur excitați Hg^* ($^3P_1$). Ambele gaze devin fluorescente. Prin șocuri între aceștia și ceilalți atomi din tub are loc o transmitere a energiei de excitație unor atomi care pot lua stări comparabile ca energie cu cea a $^3P_1$.

Fenomenele pot fi prezentate astfel:

$$Hg + h\nu_0 \rightarrow Hg^* \tag{32}$$

$$Hg^* + N_a \rightarrow Na^* + Hg \tag{33}$$

$$Na^* \rightarrow h\nu + Na \tag{34}$$

Frecvenţa cuantei incidente este mai mare decît a celei emise. Lungimea de undă a radiaţiei emise este mai mare decît a celei incidente. Acesta este spectrul de fluorescenţă sensibilizată.

Energia cuantică absorbită plus cea termică de translaţie formează un rezervor comun ce poate fi utilizat pentru a atinge grade de excitare mai ridicate decît cele pe care le dă radiaţia incidentă. Se explică astfel liniile (sau benzile)— anti Stokes, în care se emite o radiaţie de lungime de undă mai scurtă decît a celei incidente. Dacă rămîne un rest din rezerva comună de energie după emisia unei radiaţii de lungimi de undă relativ mari, ea se repartizează atomilor sub formă de agitaţie termică. Creşterea agitaţiei termice s-a demonstrat prin apariţia unui efect C. Doppler.

Viteza cîştigată de atomii de sodiu cînd se ciocnesc cu un atom de mercur excitat căruia îi iau energia (în parte pentru emisia unei radiaţii de fluorescenţă sensibilizată, în parte pentru creşterea energiei sale de translaţie) trebuie atribuită unor şocuri de specia a doua (cînd energia cuantică se transformă în agitaţie termică). Energia de rezonanţă a mercurului este:

$$h\nu = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{2537 \cdot 10^{-8}} = 7{,}84 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Energia cinetică medie a unui atom de gaz monoatomic la temperatura ambiantă este mult mai mică: $\frac{3}{2}\ kT = 1{,}5 \cdot 38{,}10^{-16} \cdot 300 = 6{,}1 \cdot 10^{-14}$ erg.

Dacă se admite că energia radiantă totală ($h\nu$) este transmisă printr-un şoc de specia a doua, temperatura atomului devine: $T = \frac{h\nu}{1{,}5\ k} =$ $= 38\ 000°K$. Această temperatură locală nu se poate menţine ci se transmite prin şocuri la atomii vecini. Dacă presiunea vaporilor este scăzută astfel încît ciocnirile sînt puţin frecvente, electronul excitat se întoarce la starea fundamentală şi emite aceeaşi radiaţie adică 2537 Å. Fenomenul se numeşte *fluorescenţă de rezonanţă* sau uneori de *rezonanţă optică*.

Fosforescenţa. Se cunosc fenomene în care corpul iradiat continuă să radieze după îndepărtarea sursei de excitaţie. Aceste fenomene numite de E. Becquerel (1867) ca fluorescenţă lentă se numesc astăzi *fosforescenţă*.

Sulfurile alcalino-pămîntoase în stare pură nu sînt fosforescente, însă cîştigă această proprietate cînd conţin cantităţi foarte mici din sarea unui metal greu (Mn, Bi, Cu, Sb etc.). Metalul greu se numeşte luminogen, sulfura alcalino-pămîntoasă se numeşte diluant. Pentru sulfura de calciu care conţine urme dintr-o sare de cupru s-au descoperit trei benzi de emisie (haşurate) α, β, γ (fig. 370). Benzile de emisie pot fi excitate cu radiaţii din benzi notate cu *d* pentru fosforescenţa durabilă şi cu *m* pentru cea momentană. Benzile *d* coincid cu cele de absorbţie ale sulfului.

G. H. Wiedemann (1888) și apoi E. Tiede (1922) au fixat fluorescența soluțiilor apoase (fluoresceină, fenol) dizolvînd aceste substanțe în acid boric topit. Prin răcirea topiturii se formează o sticlă. Radiațiile emise persistă puțin timp și după îndepărtarea sursei luminoase.

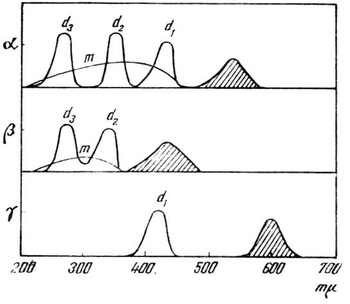


Fig. 370

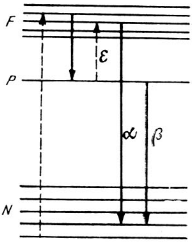


Fig. 371

Fosforescența a fost explicată prin teoria fotochimică (J. Perrin) care presupune o stare metastabilă, intermediară și teoria fotoelectrică (P. Lenard). A. Jablonski (1935) a considerat trei stări ale moleculei: normală (N), fluorescentă (F) și fosforescentă (P) (fig. 371). Starea P are o energie intermediară.

Starea fundamentală N a moleculei este în mod obișnuit un singlet. Prin ciocniri neradiative, molecula excitată poate fi adusă într-o stare de triplet P cu energie mai joasă. Revenirea moleculei din starea de triplet în starea fundamentală are o probabilitate mică, fiind interzisă de regula de selecție $\Delta S = 0$. Totuși uneori se produce ca un fenomen de lungă durată, numit β-fosforescență. Frecvența radiației de fosforescență este în acest caz mai mică decît a radiației excitatoare. Fosforescența β este independentă de temperatură.

Dacă molecula nu poate reveni din starea de triplet direct în stare fundamentală, se reexcită pe cale termică la starea de singlet F, din care se emite o radiație cu aceeași frecvență ca și a radiației excitatoare și molecula revine în starea fundamentală N. Acest fenomen poartă numele de α-fosforescență. Fosforescența α necesită energie de activare termică. Activarea termică are loc prin șocuri moleculare. Acesta este un proces lent, favorizat de creșterea temperaturii. Radiația emisă în cazul fosforescenței α are aceeași frecvență ca și fluorescența.

Chimiluminiscența. În procesele de chimiluminiscență o reacție chimică provoacă emisia unei radiații. H. Brandt (1670) a observat primul, chimiluminiscența care apare la oxidarea lentă a fosforului alb.

Luminiscența apare la hidratarea oxidului de calciu și bariu, la neutralizarea hidroxidului de sodiu sau de potasiu cu acid sulfuric, clorhidric, azotic etc. La precipitarea rapidă a clorurii și bromurii de sodiu sau potasiu în alcool cu acid clorhidric sau bromhidric apare un fenomen de luminiscență.

În chimiluminiscență este necesar ca energia radiată de o moleculă să-i fie transmisă acesteia printr-un proces elementar de șoc. Șocurile bogate în energie sînt cele produse de moleculele formate în reacția chimică a căror energie n-a fost împrăștiată prin ciocniri cu molecule inapte de a radia (O_2, N_2, H_2 etc.).

Profilul energetic al unei reacții cu luminiscență chimică *1* și fără luminiscență chimică *2* este dat în fig. 372.

Produșii de reacție rămîn într-o stare excitată. Revenirea la starea fundamentală are loc prin iradiere sau prin ciocniri cu alte molecule.

Energia radiată este minimum de energie ce se eliberează într-un fenomen consecutiv al reacției. Chimiluminiscența este favorizată de o presiune redusă (10^{-2} atm), fiindcă durata între două șocuri este mai mare decît cea a stării de excitație astfel încît aceasta nu este deranjată de șocuri.

Tipuri de chimiluminiscență. În fluorescența sensibilizată, un atom A absoarbe un foton $h\nu$ și se excită A*, apoi transmite energia sa

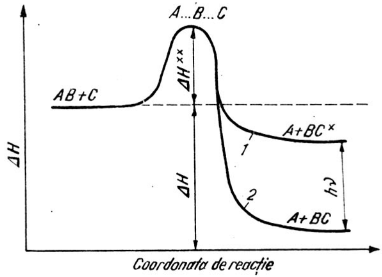


Fig. 372

unui alt atom B care devine sensibilizat B* și radiază energia primită. În chimiluminiscență totul este analog, cu excepția faptului că energia de excitație provine de la o reacție chimică. Rolul atomului B poate fi jucat de una din substanțele primitive, de un produs intermediar, de o substanță formată în reacție sau de o substanță străină adăugată.

Chimiluminiscența produsă de o subsatanță inițială. Reacțiile vaporilor metalelor alcaline (flăcări foarte rarefiate). Acești atomi gazoși reacționează cu halogenii, cu halogenurile organice și anorganice. Energia lor de activare este zero, viteza lor de reacție este practic instantanee. M. Polanyi a realizat la temperaturi de circa 300°C și presiuni joase (10^{-3} mm Hg) zone de reacții asemănătoare flăcărilor obișnuite. Într-un tub de sticlă (fig. 373) încălzit cu un filament spiralat la 300°C pătrund de la capetele opuse vapori de sodiu și de clor la presiune redusă. Cînd tubul este larg (3 cm), curgerea corespunde difuziunii M. Knudsen, adică presiunea scade liniar spre zona de reacție. Gazele se întrepătrund cu atît mai adînc cu cît viteza de reacție este mai mică. Aceasta se observă din stratul de clorură de sodiu care se depune, din semilățimea căruia se calculează viteza de reacție.

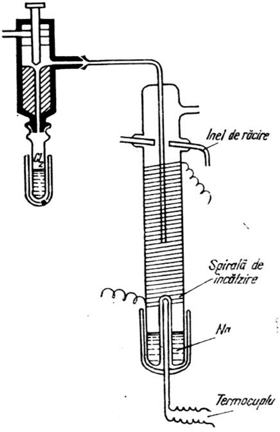


Fig. 373

Luminiscența în cazul sodiului se datorește dubletului D. Deoarece pentru excitarea acestui dublet este necesară o energie de 48,3 kcal, este evident că radiația nu este termică (la 300°C vaporii de sodiu nu emit radiații). Energia de excitare trebuie să provină direct de la moleculele bogate în energie care se formează în reacție (chimiluminiscență). În procesul de mai sus s-a stabilit că primul proces elementar este următorul :

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl \qquad \Delta H = -40{,}7 \text{ kcal} \tag{35}$$

Energia sa este insuficientă pentru producerea excitării. Atomul liber de clor s-ar putea combina cu alt atom de sodiu în fază gazoasă numai într-o ciocnire trimoleculară, exclusă din cauza presiunii reduse. În schimb ea are loc pe perete, care dacă sodiul este în exces, este acoperit cu atomi de sodiu :

$$Na \text{ (adsorbit)} + Cl = NaCl \tag{36}$$

Luminiscența apare în toată masa nu numai pe perete. Deci mai intervine un alt proces. Se admite că vaporii conțin în concentrație mare și molecule de sodiu diatomice care pot participa la reacția :

$$Cl + Na_2 = NaCl + Na \qquad \Delta H = -8 \text{ kcal} \tag{37}$$

a cărei energie este suficientă pentru excitare. Întrucît din variația intensității luminii cu temperatura s-a putut calcula o energie de disociere a moleculelor de sodiu (18 kcal) egală cu cea obținută spectroscopic, înseamnă că procesul este real. Energia de reacție din procesul de mai sus este păstrată de molecula NaCl care excită la ciocnire un atom de sodiu și abia acesta radiază energia respectivă (H. B e n t l e r). În acest exemplu, lumina este emisă de substanța inițială.

Chimiluminiscența produsă de un compus intermediar. În numeroase cazuri se observă un spectru mai intens decît radiația corpului negru, care corespunde unui compus intermediar al reacției.

Astfel, în spectrele flăcărilor oxigenului cu hidrogenul sau hidrocarburile (P. H a r t e c k și U. K o p s c h — 1935) apare o chimiluminiscență datorită radicalilor OH a căror prezență este indicată de spectre. La combustia vaporilor de fosfor (P_4) și a trioxidului de difosfor (P_2O_3) în oxigen apar benzi ale radicalului PO (A. P e t r i k a l n — 1928, V. K o n d r a t i e v și H. J. E m e l é u s).

Cînd un curent de hidrogen atomic cade pe suprafața rece a mercurului lichid apare o luminiscență albastră, spectrul constînd din linia de rezonanță 2 537 Å și un sistem de benzi de la 4 500 la 3 250 Å, datorit hidrurii mercurului HgH (K. B o n h o e f f e r—1925). Hidrura mercurului în fază de vapori pare a avea un mic exces de energie. Excitarea hidrurii de mercur are loc în procesul următor cu energia de reacție datorită combinării atomilor de hidrogen ($\sim$ 100 kcal) :

$$HgH + H + H = HgH^* + H_2 \tag{38}$$

Emisia liniei 2 537 Å de $^3P_1$ a atomilor de mercur nu poate avea loc cu energia de combinare a atomilor de hidrogen fiindcă necesită 112 kcal. Probabil apare în procesul de ciocnire un atom de mercur excitat :

$$HgH + HgH^* = H_2 + Hg^*(^3P_1) + Hg^* \tag{39}$$

Chimiluminiscența produșilor de reacție. S-au observat spectre de bandă slabe ale halogenurilor alcaline în reacțiile vaporilor de sodiu sau potasiu cu iodul sau bromul (H. B e n t l e r și B. J o s e p h y — 1924) ceea ce indică faptul că în aceste flăcări moleculele formate în reacție sînt excitate și devin chimiluminiscente.

Chimiluminiscența datorită unui corp străin. Acest tip de chimiluminiscență a fost descoperit de V. K o n d r a t i e v (1935). Adăugînd vapori de mercur la o flacără de oxid de carbon și oxigen, care ard la o presiune de circa 0,1 atm, se observă apariția razei de rezonanță a mercurului ($\lambda = 2\,537$ Å). Tratînd oxidisilina $(Si_2OH_2)_3$ cu permanganat de potasiu în soluție clorhidrică nu se emite decît o culoare verzuie, întrucît nici unul din corpuri nu este fluorescent. Adăugînd înainte sau în timpul oxidării rodamină B, o substanță care prezintă o fluorescență oranj se produce o fluorescență roșie foarte vie. Pe suprafața oxidisilinei se adsorb molecule

ale materiei colorante care se excită cu energia primită de la produșii de reacție ai oxidisilinei cu permanganatul și care ei înșiși nu sînt fluorescenți. Moleculele materiei colorante revin la starea inițială cu emisie de lumină ca și cînd excitația ar fi fost produsă de o absorbție primară a radiației (H. Kautsky și Socher—1923).

Bioluminiscența. Surse de lumină „rece" sînt produse de ființele vii din regnul animal (protozoare, moluște, insecte etc.) sau vegetal (bacterii etc.). Viermele luminos emite o energie luminoasă cu un maxim de intensitate la $\lambda = 5\,700$ Å. Procesul constă în oxidarea luciferinei cu oxigenul din aer, în prezența unei enzime, numită luciferază (R. Dubois—1886 și E. N. Harvey—1919).

REACȚII FOTOCHIMICE

Reacțiile fotochimice sînt exoterme și endoterme.

Cele mai importante reacții fotochimice sînt sinteza clorofiliană, procesul vederii, reacțiile clorului, sinteza acidului clorhidric. În tabelul 228 sînt date cîteva reacții fotochimice.

Tabelul 228. **Exemple de reacții fotochimice**

Reacția	Faza	Lungimea de undă, nm	Randament φ
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	g	207—282	2
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	g	207—283	2
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	g	420	1
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	g	400—436	10^3
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	g	400—436	10^6
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	l	331	7
$2Fe^{2+} + I_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2I^-$	l	579	1

În fotochimie se distinge un efect primar în care reacționează direct fotonul și efecte secundare care se referă la evoluția produșilor procesului primar, fără participarea luminii.

Deși fotonii din vizibil au energii ce corespund la 37—70 kcal/mol cu care s-ar putea realiza pe cale fotochimică orice reacție endotermă, totuși aplicație industrială nu au decît reacțiile exoterme, în care lumina are rolul de inițiator, din cauza randamentului foarte mic al surselor de lumină.

Întrucît absorbția fotonului este procesul cel mai rapid ($<10^{-9}$ s) el nu intervine în determinarea vitezei. Dacă fenomenul cel mai lent este cel ce furnizează energie, atunci viteza reacției fotochimice este determinată de fluxul luminos, tot așa după cum în reacțiile electrochimice viteza este determinată de intensitatea curentului. În actinometre cantitatea de lu-

mină este determinată din cantitatea de substanță reacționată (J. W. Draper—1843, R. Bunsen și H. E. Roscoe—1857, J. M. Eder—1879 etc.). Actinometrul J. M. Eder se bazează pe reacția :

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4Cl + 2CO_2 + Hg_2Cl_2 \quad (40)$$

Dacă soluției i se adaugă o urmă de sare de fier (III) și se expune la lumină, cantitatea de clorură de mercur (I) formată p rmite determinarea cantității de lumină cu care se iradiază.

Cînd fenomenul cel mai lent este una din reacțiile consecutive, legile cineticii chimice se aplică la viteza de reacție totală. Dacă reacția fotochimică constă în absorbția fotonului și o singură reacție consecutivă, atunci ea este independentă de temperatură, însă dacă reacția are loc prin trepte intermediare care decurg conform cineticii chimice, reacția fotochimică depinde de temperatură. Deci, natura reacțiilor care urmează după procesul primar, determină randamentul cuantic. Ele sînt determinate de considerațiile termice generale. Corelația între procesul primar și cele secundare constă în faptul că în primul apar atomi, radicali sau molecule excitate ce iau parte la reacție, altfel nu există o conexiune între cele două stadii.

Fotoliza. Descompunerea unei substanțe cu ajutorul luminii se numește *fotoliză.* Descompunerea apei oxigenate în apă și oxigen, disocierea hidracizilor, a amoniacului, a fosgenului, a disulfurii de carbon, sînt reacții de descompunere fotochimică.

Amoniacul dă un spectru difuz de predisociere în domeniul 1 600—2 200 Å. Astfel de radiații descompun amoniacul :

$$NH_3 + h\nu = NH_2 + H \quad (41)$$

Hidrogenul atomic se pune în evidență prin influența sistemului fotochimic asupra transformării para în orto-hidrogen. Randamentul cuantic crește cu temperatura pentru o anumită radiație și crește și apoi scade cu presiunea. Randamentul cuantic mic (0,15 la 20°C) nu se datorește unor dezactivări prin ciocniri care sînt în număr mic la presiune mică ci recombinării produșilor. Introducerea unor atomi de hidrogen dintr-o sursă externă micșorează descompunerea. Produșii finali sînt :

$$NH_2 + NH_2 = N_2 + 2H_2 \quad \text{sau} \quad N_2H_4 \text{ și } H + H = H_2 \quad (42)$$

De ponderea acestor reacții ultime și a inversiei reacției de mai sus depinde influența presiunii și temperaturii. Este probabil ca toate cele trei procese să se realizeze prin ciocniri trimoleculare.

J. Franck și E. Rabinowitsch (1934) au arătat că fotoliza unei molecule mici este mai puțin probabil să rezulte în soluție decît în fază gazoasă fiindcă în soluție este mult mai probabil ca molecula să se dezactiveze prin ciocniri înainte de disociere. O moleculă diatomică fotoexcitată își transferă energia după formare prin ciocnire rapidă sau molecula se disociază.

În fază gazoasă, împerecherea radicalilor este relativ ineficientă. Ar trebui să ne aşteptăm ca împerecherea radicalilor cu formarea unui dublet să se producă cu emisie de energie, deci cu uşurinţă. Concentraţia radicalilor nu este niciodată foarte mare, însă în cazul atomilor sau radicalilor, foarte simpli, această energie este suficientă pentru a anula reacţia lor. Deci cele mai simple reacţii de împerechere între atomi şi radicali simpli în fază gazoasă, au loc pe perete sau într-o ciocnire trimoleculară.

În moleculele complexe energia se redistribuie asupra întregii molecule adiţionîndu-se la energia unui număr de vibraţii interne sau rotaţii. Este improbabil ca toată energia să se concentreze într-o singură legătură care să-i determine ruptura înainte ca molecula să fie energetic echilibrată cu restul sistemului printr-o ciocnire cu altă moleculă şi cu peretele conteinerului.

Fotopolimerizarea. Din această categorie fac parte reacţiile de transformare a oxigenului în ozon, a fosforului alb, ale arsenului şi antimoniului galben în varietăţile lor roşii sau metalice.

Fotooxidări şi fotoreduceri. Oxigenul din aer acţionează sub acţiunea radiaţiilor convenabile asupra acidului iodhidric eliberînd iod, asupra sulfurilor transformîndu-le în sulfat. Analog, acidul oxalic acţionează asupra clorurii de fier (II) sau clorurii de mercur (II) degajînd dioxid de carbon. Înnegrirea sulfurii de zinc din pigmentul alb ($ZnS+BaSO_4$) numit litopon, transformarea sărurilor de uranil în săruri de uraniu (II) sînt alte exemple. Iodul este redus de acidul oxalic sub acţiunea luminii (E. Abel, G. C. Schmidt, Melter — 1932):

$$C_2O_4H_2 + I_2 = 2HI + 2CO_2 \tag{43}$$

Halogenurile de argint din emulsiile fotografice sînt fotosensibile. Sub acţiunea luminii halogenul se oxidează:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e \tag{44}$$

Electronul migrează prin reţea pînă ajunge la un ion străin, la o dislocaţie, un loc vacant sau un ion interstiţial. În preajma unei astfel de imperfecţiuni, numită germen de maturare, deoarece se formează în cursul procesului de maturare a emulsiei, electronul este captat de un ion de argint care se reduce la argint metalic:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \tag{45}$$

În acest mod se formează un germen de developare. Aceşti germeni constituie imaginea latentă.

În reacţiile de mai sus randamentul cuantic este egal cu unitatea. În procesul de developare are loc o amplificare a acestui randament de circa $10^{-6}-10^{-9}$ ori. Această cifră depăşeşte orice randament cunoscut în fotochimie.

Fotosinteza. Lumina provoacă formarea unor combinaţii. Prin fotosinteză se prepară o serie de radicali labili. Fotosinteza serveşte la stabi-

lirea unor mecanisme chimice. Sintezele acizilor halogenaţi pornind de la elementele lor sînt provocate de lumină. Lumina orientează reacţiile de halogenare favorizînd formarea unor lanţuri parafinice în detrimentul nucleelor aromatice.

Cea mai importantă fotosinteză este cea a hidraţilor de carbon, din dioxid de carbon şi apă cu ajutorul luminii solare care are loc în plantele verzi ce conţin clorofilă. Clorofila este un sensibilizator fotochimic, deoarece nici apa nici dioxidul de carbon nu absorb în vizibil.

Clorofila absoarbe în roşu şi la limita ultravioletă a spectrului vizibil. Cercetările efectuate de M. Calvin au dus la concluzia că energia luminoasă este necesară pentru activarea apei.

$$6nCO_2 + 6nH_2O = (C_6H_{12}O_6)_n + 6nO_2 \tag{46}$$

Bacteriile *Nitrosamonas* oxidează amoniacul la acid azotos şi *Nitrobacter* oxidează nitriţii la nitraţi în soluţii apoase (S. Vinogradski—1890):

$$O_2 + \frac{2}{3}(NH_3) = \frac{2}{3}(NO_2)^- + \frac{2}{3}H_2O + \frac{2}{3}H^+ \quad \Delta H = 49 \text{ kcal} \tag{47}$$

$$O_2 + 2(NO_2)^- = 2(NO_3)^- \qquad \Delta H = 48 \text{ kcal} \tag{48}$$

Fotosensibilizarea. H. W. Vogel a observat (1873) creşterea sensibilităţii plăcilor fotografice prin adăugarea unor coloranţi la gelatina lor.

Bromura de argint absoarbe în ultraviolet începînd de la 4 600 Å. Ochiul este sensibil la tot domeniul vizibil. Deci placa fotografică dă o imagine deformată în raport cu cea văzută de ochi. Pentru extinderea domeniului de sensibilitate se adaugă emulsiei fotografice coloranţi numiţi sensibilizatori fotografici.

F. Weigert (1907) a observat că reacţia dintre dioxid de sulf şi oxigen, reacţia dintre hidrogen şi oxigen, reacţia de descompunere a fosgenului, a ozonului în prezenţa luminii albastre sau violete nu are loc decît în prezenţa clorului drept sensibilizator.

Un amestec de oxigen şi hidrogen nu reacţionează dacă se iradiază amestecul cu lumina emisă de o lampă cu vapori de mercur (λ = 2 557 Å). Reactanţii nu absorb această lungime de undă. Dacă se adaugă amestecului vapori de mercur şi se iradiază are loc declanşarea reacţiei gazului exploziv. Declanşarea reacţiei se explică prin transferul energiei luminoase de la atomii de mercur care absorb fotoni de lungimea de undă λ = = 2 557 Å la unul din reactanţi:

$$Hg + h\nu = Hg^* \tag{49}$$

$$Hg^* + H_2 = HgH + H \tag{50}$$

Atomii de hidrogen determină o reacţie în lanţ cu oxigenul. Atomii de mercur se numesc sensibilizatori. Acesta este un exemplu de reacţie sensibilizată.

H. I. Taylor şi A. L. Marshall (1925) şi W. Frankemburger (1929) au obţinut prin metoda sensibilizării fotochimice reacţii între hidrogen şi oxidul de carbon sau oxigen. În reacţia fotosensibilizată dintre hidrogen şi oxigen se formează apă şi apă oxigenată :

$$H + O_2 + X = HO_2 + X \quad (51)$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \quad (52)$$

şi

$$H_2 + HO_2 = H_2O_2 + H \quad (53)$$

Aceste procese implică o reacţie în lanţ.

În prezenţa vaporilor de mercur R. G. Dickinson şi Sherril (1926) au realizat formarea ozonului pornind de la oxigen.

Clorul acţionează ca sensibilizator în reacţia de formare a apei din elemente (F. Weigert, R. G. W. Norrish şi Rideal — 1925).

Reacţii de adiţie. H. Bentler şi E. Rabinowisch (1930) au arătat că la iradierea vaporilor de mercur în prezenţa moleculelor de hidrogen H_2 are loc adiţia :

$$Hg^* + H_2 = HgH + H \quad (54)$$

Compusul HgH a fost pus în evidenţă prin spectrul său. Reacţia se petrece în prezenţa moleculelor de azot şi după E. Meyer (1926) are un randament ridicat. Mercurul în starea $^3P_1$ (112 kcal/atom-g) de viaţă scurtă, dă naştere prin ciocniri cu moleculele de azot, la atomi în starea $Hg(^3P_0)$ de viaţă mai lungă (ce corespund la 107 kcal/atom-g). Aceşti atomi reacţionează exoterm la fiecare şoc cu molecule de hidrogen, pentru a forma hidrura de mercur HgH.

Efecte întîrzietoare. Lumina întîrzie oxidarea la aer a sulfurilor, a clorurii de cupru (I). M. Trautz şi P. Thomas (1906—1907) au extins cercetările în ultraviolet şi roşu, observînd în unele cazuri că efectul întîrzietor continuă după iluminare. S-ar părea că efectul întîrzietor trebuie pus pe seama distrugerii fotochimice a peroxizilor care intervin în aceste fenomene.

Fenomene de inhibare. Efectul fotochimic este împiedicat de numeroase substanţe organice şi anorganice în fotoliza apei oxigenate (A. Tian —1910, Kornfeld—1921). Uneori substanţele inhibitoare posedă o bandă de absorbţie care le permite să utilizeze pentru ele fotonii activi asupra substanţei de transformat fără ca să o retrocedeze o dată imobilizată. G. Chapmann (1923) a studiat inhibarea oxigenului în reacţia clorului cu hidrogenul.

MECANISMUL REACŢIILOR FOTOCHIMICE

Stabilirea mecanismelor reacţiilor fotochimice se referă la depistarea procesului primar în primul rînd. După această etapă este necesar să se imagineze cele mai plauzibile procese secundare care să explice viteza experimentală a reacţiilor fotochimice.

Transformarea oxigenului în ozon. E. Warburg a studiat formarea ozonului sub influenţa radiaţiei $\lambda = 2\,070$ Å, care corespunde la 128 kcal. Randamentul cuantic este doi pînă la presiunea $p = 125$ atm. În regiunea spectrală respectivă, absorbţia oxigenului este discontinuă şi acţiunea fotochimică primară nu poate fi decît excitarea moleculei de oxigen, deşi energia de disociere (150 kcal) poate ar putea fi atinsă :

$$O_2 + h\nu = O_2^*$$

Formarea ozonului se poate imagina prin reacţiile :

$$O_2^* + O_2 = O_3 + O \quad \Delta H = -7 \text{ kcal} \tag{55}$$

$$O + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -29 \text{ kcal} \tag{56}$$

Reacţia (55) cu entalpia de reacţie slabă, poate produce ozon fără descompunere, pe cînd reacţia (56) nu poate produce ozon fiind foarte exotermă, decît printr-un şoc triplu sau ciocnire cu peretele. S-ar putea asocia energia radiantă cu cea de şoc :

$$O_2^* + O_2 = O_2 + 2O \quad \Delta H = \pm \text{ cal} \tag{57}$$

$$2O + 2O_2 = 2O_3 \quad \Delta H = -50 \text{ kcal} \tag{58}$$

Despre reacţia (58) se poate spune acelaşi lucru ca şi despre reacţia (56). În ambele cazuri, la o cuantă absorbită corespund doi atomi de oxigen transformaţi, deci randamentul cuantic este doi. Lucrînd cu $\lambda = 1700$ Å, W. E. Vaughan şi A. A. Noyes (1930) obţin acelaşi randament.

Spectrul de absorbţie al oxigenului conţine în vecinătatea sa o bandă continuă care se poate lua în considerare la elucidarea mecanismului de transformare a oxigenului în ozon. Molecula de oxigen se disociază prin iradiere cu lumină din banda continuă şi energia disponibilă excedentară (168 kcal în loc de 150 kcal) este utilizată pentru activarea atomilor liberi :

$$O_2 + h\nu = O + O^* \tag{59}$$

urmat de reacţiile consecutive efectului fotochimic primar :

$$O + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -23 \text{ kcal} \tag{60}$$

$$O^* + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -47 \text{ kcal} \tag{61}$$

Pentru a se produce este necesar un şoc triplu sau un şoc cu peretele din cauza faptului că sînt puternic exoterme.

Disocierea acidului iodhidric. Acidul iodhidric absoarbe continuu în domeniul $\lambda = 3\,200$ Å care corespunde la 89 250 cal. Acidul iodhidric se disociază în atomi, la iradiere cu lumină din acest domeniu, întrucît căldura sa de disociere termică în atomi normali este 68 kcal. Excedentul corespunde ($89\,250 - 68\,000 = 21\,250$ cal) aproape exact căldurii de activare electronică a atomului de iod (21 700 cal). Fenomenul primar se poate deci scrie :

$$HI + h\nu = I^* + H \tag{62}$$

Se pot admite reacțiile secundare următoare, cu efectele termice aproximative respective :

$$H + HI = H_2 + I \qquad \Delta H = -32 \text{ kcal} \tag{63}$$

$$I^* + HI = I_2 + H \qquad \Delta H = 11 \text{ kcal} \tag{64}$$

$$H + H = H_2 \qquad \Delta H = -100 \text{ kcal} \tag{65}$$

$$I + I = I_2 \qquad \Delta H = -33{,}5 \text{ kcal} \tag{66}$$

Reacția (65) este prea exotermă spre a se putea produce fără un șoc triplu sau șoc cu pereții, reacția (64) endotermă este puțin probabilă. Rămîne deci ca schemă cinetică cea mai probabilă :

$$HI + h\nu = I^* + H$$

$$HI + H = H_2 + I \qquad \Delta H = -32 \text{ kcal} \tag{67}$$

$$I + I = I_2 \qquad \Delta H = -35{,}5 \text{ kcal} \tag{68}$$

Se disociază două molecule de HI pentru o cuantă absorbită, deci randamentul cuantic $\varphi = 2$.

Sinteza fotochimică a acidului bromhidric. Spectrul de absorbție al vaporilor de brom prezintă o bandă continuă la 5107 Å. Aceasta corespunde la 55,9 kcal. Valoarea este mare în raport cu căldura de disociere a bromului (46,2 kcal). Acțiunea primară a radiației constă dintr-o disociere a moleculei de brom și o excitare a unui atom :

$$Br_2 + h\nu = Br + Br^* \tag{69}$$

Utilizarea acestor două centre active este foarte incompletă fiindcă cele două reacții următoare sînt endoterme și puțin probabile :

$$Br + H_2 = HBr + H \qquad \Delta H = 17 \text{ kcal} \tag{70}$$

$$Br^* + H_2 = HBr + H \qquad \Delta H = 7 \text{ kcal} \tag{71}$$

Atomii normali de brom și cei excitați se recombină printr-un șoc triplu sau prin ciocniri cu pereții, fără a forma acid, cu randamentul cuantic

$\varphi = 10^{-2}$. În regiunea $\lambda = 5650$ Å care corespunde la 50 kcal, absorbţia este discontinuă, fenomenul primar constă într-o excitare electronică a moleculei :

$$Br_2 + h\nu = Br_2^* \qquad (72)$$

Este probabil ca un şoc cu o altă moleculă să provoace disocierea bromului activat care poartă o energie mai mare decît cea de disociere (46,2 kcal în loc de 55,9 kcal) :

$$Br_2 + h\nu = Br_2^* \qquad (73)$$

$$Br_2^* + M = 2Br + M \qquad \Delta H = -9{,}7 \text{ kcal} \qquad (74)$$

cu diferenţă că cei doi atomi sînt în starea fundamentală. În procesul termic, formarea atomilor de brom este determinată de reacţia :

$$Br_2 = Br + Br \qquad (75)$$

căreia îi corespunde viteza :

$$\frac{dc_{Br}}{dt} = K_1 c_{Br_2} \qquad (76)$$

pe cînd în sinteza fotochimică globală este determinantă reacţia :

$$Br_2 + h\nu = Br + Br$$

căreia îi corespunde viteza :

$$\frac{dc_{Br}}{dt} = K_1' A \qquad (77)$$

unde s-a notat cu A fluxul luminos absorbit, proporţional cu fluxul luminos al sursei. Se obţine deci : $c_{Br_2} = K_0 A$ şi deci :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{K_0\, c_{H_2}\, A^{1/2}}{1 + \dfrac{K' c_{HBr}}{c_{Br_2}}} \qquad (78)$$

Viteza creşte cu rădăcina pătrată a intensităţii fluxului luminos absorbit. Această lege se regăseşte totdeauna cînd, după actul primar apare o stare staţionară în reacţiile consecutive. Cînd este vorba numai de o activare prealabilă a moleculelor, există proporţionalitate între viteză şi fluxul luminos absorbit.

Disocierea fotochimică a dioxidului de azot. Spectrul de absorbţie al dioxidului de azot se întinde de la $\lambda = 7000$ Å pînă departe în ultraviolet. Au loc reacţiile :

$$NO_2 + h\nu = NO + O \qquad (79)$$

$$NO_2 + O = NO + O_2 \qquad (80)$$

Formîndu-se două molecule de oxid de azot cu ajutorul unei cuante, randamentul cuantic este $\varphi = 2$. R. Norrish (1927) a confirmat acest randament pentru $\lambda \leqslant 3650$ Å. Totuşi, pentru $\lambda = 4046$ Å, s-a găsit un randament foarte mic ($\varphi = 0{,}74$), în timp ce lumina cu $\lambda = 4368 - 5790$Å nu are nici o acţiune fotochimică ci provoacă o fluorescenţă. Valoarea $\lambda \leqslant 4200$ Å poartă numele de *prag de reacţie.*

Diferenţa de comportare este dată de spectrul de bandă al dioxidului de azot, care după G. Herzberg, V. Henri şi R. Mecke (1929) conţine o zonă de predisociere pentru $\lambda = 3700-3800$ Å. În vecinătatea lungimii de undă, pentru care randamentul este doi, domeniu în care molecula nu mai este fluorescentă, energia corespunzătoare acestei lungimi de undă este 72 kcal. Se observă în spectrul dioxidului de azot o a doua zonă de predisociere la $\lambda = 2459$ Å, care se interpretează prin disocierea moleculei şi formarea unui atom excitat de oxigen. Starea ^1D a oxigenului corespunde la 45 kcal. Radiaţia $\lambda = 2459$ Å are energia 117 kcal ($72 + 45 = 117$ kcal). Randamentul cuantic trebuie să fie egal cu unitatea referindu-ne la fenomenul primar de activare, însă etapele succesive îl schimbă. M. Bodenstein (1913) a arătat că dacă particulele activate pierd energia lor înainte de a se putea angaja în reacţii secundare, randamentul cuantic este $\varphi < 1$ şi dacă are loc o reacţie înlănţuită randamentul cuantic este $\varphi \gg 1$.

În cazul disocierii dioxidului de azot, R. Norrish (1929) a obţinut pentru randamentul cuantic φ valorile date în tabelul 229. Variaţia bruscă la $\lambda = 3\,750$ Å indică un început de disociere (V. Henri — 1930). Porţiunea ascendentă indică o excitaţie crescîndă a moleculei, pe care şocurile o transformă încetul cu încetul în situaţia de reacţie.

Tabelul 229. **Randamentul cuantic la diferite lungimi de undă**

λ, Å	φ
$\geqslant$4200	0
4070	0,7
3750	1,60 şi 2,07
3200	2,07
2700	2,07

Formarea acidului clorhidric. Un amestec echimolecular de hidrogen şi clor nu reacţionează la întuneric şi la temperatura camerei (W. Cruickshank—1801). Reacţia a fost studiată de J. W. Draper (1841 — 1845), de R. Bunsen şi H. E. Roscoe (1855—1859).

Combinarea este precedată de o perioadă de inducţie în prezenţa unor compuşi ai azotului ca de exemplu amoniacul (C. H. Burgess şi D. L. Chapman — 1906) (inhibitori care întrerup lanţul). Numai cînd aceştia sînt transformaţi în clorură de amoniu şi de azot, reacţia decurge normal. Combinarea clorului cu hidrogenul este însoţită de creşterea volumului la presiune constantă (efect I. W. Draper). Din două molecule de ($H_2 + Cl_2$) se formează două molecule (2HCl). Volumul ar

trebui să fie constant, însă, căldura de reacţie face să crească temperatura, deci creşte volumul.

Oxigenul este conţinut în mod normal în urme în clorul preparat prin electroliză. Radicalul HO_2 care se formează în acest caz se stabilizează într-un mod specific sau prin reacţii de perete. Deoarece fiecare reacţie a oxigenului întrerupe un lanţ, înseamnă că viteza de reacţie este invers proporţională cu concentraţia de oxigen. Oxigenul aici nu este un catalizator negativ, fiindcă el nu apare neschimbat la sfîrşitul reacţiei. El este un inhibitor fiindcă întîrzie sau împiedică aparent mersul reacţiei. Reacţia decurge normal după o perioadă de inducţie, în care se consumă inhibitorul. Perioada de inducţie dispare cînd amestecul de gaze este pur.

Unii inhibitori se adaugă intenţionat unor sisteme spre a împiedica reacţii nedorite (de exemplu, oxidări cu oxigenul din aer etc.). Randamentul cuantic atinge $10^4 - 10^6$ în absenţa oxigenului cu lumină în limitele $\lambda = 5460 - 4800$ Å.

M. Bodenstein a propus (1913, 1916) explicarea rezultatelor prin reacţii în lanţ, iar bazele mecanismului acceptat astăzi au fost puse de W. Nernst (1918). Benzile de absorbţie ale clorului încep la 6220 Å şi au ca limită de convergenţă $\lambda = 4785$ Å. Spectrul este continuu de partea frecvenţelor mari. Folosind regiunea violetă a spectrului solar ($\lambda < 4\,785$ Å, $Q > 59{,}5$ kcal) se dispune de un excedent de energie pentru disocierea clorului (54 kcal), iar hidrogenul este neafectat. Are loc succesiunea de reacţii:

Iniţierea lanţului (1): $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl$ (81)

Lanţul lui Nernst (2): $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \quad \Delta H = 1$ kcal/mol (82)

(3): $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \quad \Delta H = -\ 44{,}5$ kcal/mol (83)

Ruperea lanţului (4): Cl + perete $\rightarrow 1/2\ Cl_2$ recombinare (84)

Reacţia (82) este foarte rapidă fiindcă este exotermă şi are căldură de activare mică, pe cînd cea corespunzătoare în cazul acidului bromhidric este foarte lentă la temperatura ordinară.

Argumente pentru mecanismul în lanţ sînt: iniţierea reacţiei cu atomi de hidrogen sau clor, fără a expune la lumină, cînd procesul este acelaşi, scăderea randamentului în tuburi capilare din cauza întreruperilor pe perete sau la presiune joasă pentru aceeaşi raţiune.

Există nesiguranţă asupra întreruperii lanţului, ori tocmai această reacţie determină cinetica reacţiei, dependenţa vitezei şi a randamentului cuantic de intensitatea luminii absorbite. În vase de cuarţ, perfect curate, din care gazele adsorbite s-au îndepărtat prin încălzire îndelungată în vid, procesul se întrerupe. Toţi atomii liberi de clor şi de hidrogen se adsorb. Saturînd pereţii cu acid clorhidric gazos, practic atomii liberi nu se mai adsorb, lanţul ajunge la lungimea enormă de $4{,}2.10^6$ reacţii elementare.

Timpul unei reacţii elementare este mic fiindcă atomii şi radicalii liberi au energia de activare zero sau numai cîteva calorii. Se petrec circa patru milioane de reacţii în 16 s. Întreruperea lanţului pe perete este de ordinul întîi în raport cu atomii de clor în fază gazoasă. Aceasta se explică prin faptul că pereţii ating saturaţia de adsorbţie foarte rapid cu radicali sau atomi liberi şi astfel reacţia de suprafaţă este proporţională numai cu concentraţia particulelor venite din faza gazoasă.

Se foloseşte în continuare condiţia concentraţiei staţionare a atomilor liberi pentru combinarea hidrogenului cu clorul, în absenţa oxigenului. Atomii de clor se formează în reacţiile (81) şi (83) şi dispar în reacţiile (82) şi (84). Astfel, în starea staţionară se obţine:

$$K_1 I_{abs} + K_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Cl_2}} = K_2 c_{\mathrm{Cl}}\, c_{\mathrm{H_2}} + K_4\, c_{\mathrm{Cl}} \tag{85}$$

Consideraţii similare pentru atomii de hidrogen permit să se scrie relaţia:

$$K_2 c_{\mathrm{Cl}}\, c_{\mathrm{H_2}} = K_3\, c_{\mathrm{H}}\, c_{\mathrm{Cl_2}} \tag{86}$$

de unde se obţin concentraţiile atomilor de clor şi de hidrogen:

$$[\mathrm{Cl}] = \frac{K_1 I_{abs}}{K_4} \quad \text{şi} \quad [\mathrm{H}] = \frac{2K_2 I_{abs}\,[\mathrm{H_2}]}{K_3 K_4\ [\mathrm{Cl_2}]} \tag{87}$$

Acidul clorhidric se formează în reacţiile (82) şi (83) şi ţinînd seama de relaţia (87), se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCl}]}{\mathrm{d}t} = K_2 c_{\mathrm{Cl}} c_{\mathrm{H_2}} + K_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Cl_2}} = 2K_2 c_{\mathrm{Cl}} c_{\mathrm{H_2}} = \frac{2K_1 K_2 I_{abs} c_{\mathrm{H_2}}}{K_4} \tag{88}$$

Această expresie este în acord cu experienţa (M. Bodenstein şi W. Unger). La concentraţii mari de clor, reacţia (84) poate fi înlocuită cu:

$$\mathrm{Cl} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{Cl_3} \quad \text{şi} \quad 2\mathrm{Cl_3} = 3\mathrm{Cl_2} \tag{89}$$

Rezultă altă cinetică. Dacă reacţia între hidrogen şi clor are loc în prezenţa unor cantităţi mici de oxigen, probabilitatea ca clorul să ajungă la perete este foarte mică, astfel încît relaţia (84) îşi pierde din însemnătate. Propagatorii de lanţ sînt captaţi prin reacţiile:

$$(5):\ \mathrm{H} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} = \mathrm{HO_2} + \mathrm{M^*} \tag{90}$$

$$(6):\ \mathrm{Cl} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} = \mathrm{ClO_2} + \mathrm{M^*} \tag{91}$$

$$(7):\ \mathrm{HO_2} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{HCl} + \mathrm{ClO_2} \tag{92}$$

$$(8):\ \mathrm{HO_2} + \mathrm{H_2} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{OH} \tag{93}$$

$$(9):\ \mathrm{OH} + \mathrm{OH} = \mathrm{H_2O_2} \tag{94}$$

$$(10):\ \mathrm{H_2O_2} + \mathrm{Cl} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{ClO} \tag{95}$$

$$(11):\ \mathrm{ClO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{ClO_2} + \mathrm{M} \tag{96}$$

Existența acestor compuși intermediari a putut fi dovedită. Dacă se iau în considerare primele două reacții (90) și (91) și se notează constantele de viteză ale acestora cu K_5 și K_6 și condiția de staționare a concentrației atomice neglijînd un termen în care intervine $[O_2]^2$ ca fiind mic se obține :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{IK_1K_3\left(\frac{1}{K_5}+\frac{1}{K_6}\right)[H_2]}{[O_2]\left(\frac{[H_2]}{[Cl_2]}+\frac{K_3K_6}{K_2K_5}\right)} \tag{97}$$

O astfel de reacție de viteză a fost stabilită de N. T h o n (1926). Numitorul reprezintă efectul de întîrziere al oxigenului. Cu excepția numitorului, expresiile (97) și (88) sînt de aceeași formă. Deosebirea între acestea două și viteza de formare a acidului bromhidric provine din ordinul diferit al reacției de întrerupere a lanțului care modifică cinetica reacției. Expresia (97) este valabilă și pentru formarea termică a acidului clorhidric. În locul intensității luminii absorbite I intervine $[Cl_2]$, ceea ce corespunde faptului că atomii de clor se formează termic din molecula de clor. Căldura de activare mare corespunzătoare energiei de legătură 57 kcal a moleculei de clor, face ca reacția să nu poată decurge omogen în fază gazoasă cu o viteză atît de mare care să corespundă vitezei de formare observate a acidului clorhidric. În acest caz, se admite că disocierea moleculei de clor are loc într-o reacție catalizată, pe perete.

24

CATALIZA

J. J. Berzelius (1835) a arătat că există unele reacții care sînt accelerate de prezența unor substanțe care nu iau parte direct la reacție. El a considerat că în aceste reacții se manifestă o „forță catalitică" și a numit cataliză (limba greacă a desface) reacțiile care au loc sub influența acesteia. Termenul de cataliză este folosit pentru procese în care viteza de reacție este influențată de o substanță numită catalizator care rămîne neafectat din punct de vedere chimic. Fenomenele catalitice s-au considerat foarte rare (J. J. Berzelius, C. F. Schönbein). W. Ostwald a afirmat că probabil nu există reacție necatalizată și substanță care să nu poată fi catalizator (1883—1895). Cataliza își leagă numele de majoritatea proceselor de importanță industrială. Importante contribuții au adus H. B. Dixon (1880), H. S. Taylor (1914), J. N. Brönsted (1927), C. N. Hinshelwood (1929), T. M. Lowry (1925), I. Langmuir (1916), A. A. Balandin (1929) etc.

Tipuri de cataliză. Cînd catalizatorul se găsește în aceeași fază cu sistemul reactant propriu-zis, cataliza se numește *omogenă*. În caz contrar, cataliza se numește *eterogenă*. Viteza de reacție poate crește de milioane de ori sub influența unor concentrații foarte mici de catalizator.

Reacția catalizată poate să se desfășoare pe o altă cale decît cea necatalizată sau pe căi diferite, dependente de natura catalizatorilor (selectivitatea catalizatorilor). Un catalizator poate influența numai cîte un termen al unui șir de procese elementare care duc la stadiul final. Stadiul final se poate atinge pe mai multe căi. Reacțiile catalizate se pot opri și la stadii intermediare, cînd reacția nu mai poate progresa termic din cauza energiei de activare mare.

Explicarea vitezelor de reacție extrem de mari se poate face pe baza unui mecanism înlănțuit (J. A. Christiansen) prin apariția, din complexul activat, a unor atomi și radicali liberi care pot reacționa fără energie de activare.

Un mecanism în lanț are loc atunci cînd la adaosul unor cantități mici de substanțe străine (inhibitori) care contribuie la întreruperea lanțurilor se micșorează mult viteza. Dacă reacția este fotochimică, un meca-

nism înlănţuit este indicat de absorbţia unei singure cuante pentru un număr mare de molecule de produs. Cel mai sigur criteriu însă constă în detectarea intermediarilor reacţiei prin diferite metode.

Catalizatorul poate forma un complex de tranziţie cu energie de activare mică, prin a cărei descompunere rezultă din nou catalizatorul.

Cu ajutorul enzimelor, organismele sintetizează biocatalizatori de mare fineţe şi selectivitate (biocataliza).

Dacă reacţia este împiedicată de o substanţă se zice că are loc o cataliză negativă. S. L. Bigelow (1898) a arătat că reacţia de oxidare a sulfitului de sodiu cu oxigenul este inhibată de cantităţi mici de manitol, alcool benzilic, anilină, brucină etc. J. A. Christiansen (1924) a arătat că acţiunea catalizatorului negativ constă în întreruperea lanţurilor reacţiei. Cataliza negativă s-a interpretat prin formarea preferenţială a unui compus între catalizator şi inhibitor. Catalizatorii negativi sînt corpuri care au funcţia de a face inactivi catalizatorii pozitivi. Din acest punct de vedere se mai vorbeşte de otrăvuri de catalizatori.

Agenţi catalitici pot fi produşii unor reacţii. Se spune că aceşti produşi acţionează autocatalitic. După W. Ostwald (1890) reacţiile autocatalitice pot fi pozitive, dacă viteza creşte sau negative, dacă viteza scade.

Criteriile catalizei. 1) Catalizatorul se găseşte chimic neschimbat la sfîrşitul reacţiei. Adesea se observă o schimbare fizică.

2) O cantitate mică de catalizator influenţează considerabil reacţia. Astfel, ionii de cupru (II) accelerează oxidarea sulfitului de sodiu de către oxigen într-o concentraţie de 1 g la 10^9 l (A. Titoff — 1903). În cataliza omogenă fără mecanisme în lanţ, viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia catalizatorului, iar în cea eterogenă depinde de mărimea suprafeţei catalizatorului.

3) Catalizatorul nu afectează poziţia echilibrului unei reacţii reversibile. Deci catalizatorul nu poate furniza energie sistemului. Al doilea principiu al termodinamicii cere ca poziţia echilibrului să fie aceeaşi în prezenţa sau absenţa catalizatorului.

O consecinţă a criteriului de mai sus este că un catalizator accelerează o reacţie în ambele sensuri. Astfel, platina catalizează descompunerea vaporilor de trioxid de sulf însă tot ea catalizează reacţia dioxidului de sulf cu oxigenul.

4) Un criteriu important al unui catalizator este că el schimbă mecanismul reacţiei. Într-adevăr fără acest schimb al mecanismului, schimbul vitezei de reacţie nu trebuie să se observe. W. Ostwald (1895) afirmă că un catalizator nu poate iniţia o reacţie, pe cînd H. E. Armstrong (1885—1903) şi T. M. Lowry (1925—1926) au sugerat ideea că anumite reacţii nu au loc în absenţa completă a catalizatorilor. Catalizatorul are rolul să micşoreze energia liberă de activare, să-i schimbe mecanismul, să-i accelereze viteza.

După R. P. Bell (1941) un catalizator este o substanță care apare în relația vitezei de reacție cu o putere mai mare decît cea la care el apare în ecuația stoechiometrică. Definiția vizează faptul că poate fi catalizator și un reactant sau un produs.

CATALIZA OMOGENĂ

Mecanismul catalizei omogene poate consta în ciocniri trimoleculare între reactanți și catalizator sau în ciocniri bimoleculare între fiecare reactant și catalizator. Există și cazuri intermediare, cînd un reactant se ciocnește bimolecular cu catalizatorul formînd un compus intermediar care apoi se ciocnește bimolecular cu un alt reactant pentru a forma produșii.

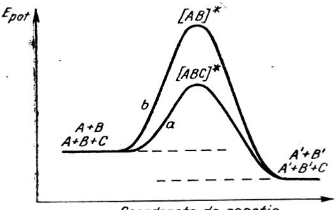


Fig. 374

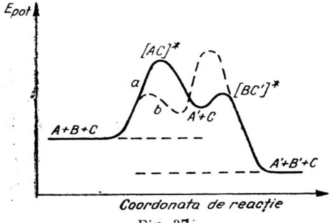


Fig. 375

Profilul energetic al mecanismului trimolecular (*a*) în comparație cu reacția necatalizată (*b*) este dat în fig. 374 unde cu A și B s-au notat reactanții, cu C catalizatorul și A′ + B′ produșii. Reacțiile de hidroliză catalizate de ionii metalici sînt de acest tip.

Profilul energetic al unei reacții prin mecanism bimolecular se observă în fig. 375. În acest caz, etapa a doua are o viteză mai mare decît etapa întîi. Un exemplu de reacție de acest tip este oxidarea tiosulfatului de sodiu cu ioni de fier (III) care este catalizată de ionii de cupru (II):

$$S_2O_3^{2-} + Cu^{2+} = 1/2\ S_4O_6^{2-} + Cu^+ \quad (1)$$

$$Cu^+ + Fe^{3+} = Fe^{2+} = Cu^{2+} \quad (2)$$

Mecanismele reacțiilor catalitice pot fi mult mai complicate.

Pentru reacții catalitice bimoleculare se pot scrie reacțiile:

$$A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A'\ C' \quad (3)$$

$$AC + B \xrightarrow[k_3]{} A + B + C \quad (4)$$

Metoda stării staţionare consideră constantă concentraţia combinaţiei intermediare AC. O parte din catalizator de concentraţie [C] este liber. Pentru concentraţia totală a catalizatorului $[C_0]$ se scrie:

$$[C_0] = [C] + [AC] \quad (5)$$

Viteza reacţiei va fi:

$$\frac{d[B']}{dt} = k_2 [B] [AC] \quad (6)$$

Ţinînd seama de condiţia de staţionaritate şi de relaţia (5):

$$\frac{d[AC]}{dt} = 0 = k_1[A] [C_0] - (k_1[A] + k_2 + k_3[B])[AC] \quad (7)$$

Introducînd concentraţia [AC] obţinută din această relaţie în relaţia (6) se obţine:

$$\frac{d[B']}{dt} = k_3 \frac{k_1[A][C_0][B]}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]} \quad (8)$$

Dacă constanta de viteză k_2 este mult mai mare decît k_3, intermediarul se formează rapid şi se neglijează concentraţia substanţei A care poate fi mică; se scrie:

$$\frac{d[B']}{dt} = k_3 K [A] [C_0] [B] \quad (9)$$

unde $K = \frac{k_1}{k_2}$. Intermediarul AC se numeşte intermediar de tip Arrhenius. Reacţiile redox catalizate de ionii de cupru sînt de acest tip. În reacţiile de hidroliză substanţa B este apa, a cărei concentraţie nu variază şi deci nu intră în viteza de reacţie. Dacă constanta de viteză k_3 este mai mare decît constantele k_1 şi k_2 în relaţia (8) se neglijează k_2 şi k_1 [A] de la numitor şi rezultă:

$$\frac{d[B']}{dt} = k_1 [A] [C_0] \quad (10)$$

În acest caz intermediarul se transformă mai repede decît se formează şi se numeşte intermediar de tip van't Hoff. Ecuaţiile (9) şi (10) se aplică în orice tip de cataliză.

Cataliza prin acizi şi baze se numeşte specifică atunci cînd se realizează prin ioni oxoniu şi hidroxid şi se numeşte cataliză generală cînd se realizează prin acizi şi baze Lewis.

Constanta de viteză găsită experimental în aceste cazuri este de forma:

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] \qquad (11)$$

şi în cazul general:

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{AH} [AH] + k_B[B] \qquad (12)$$

unde [AH] este concentraţia acidului şi [B] concentraţia bazei. În ultima relaţie, rolul de donori de protoni sau acceptori de protoni pot să-l aibă şi alţi acizi sau baze nu numai ionii de oxoniu sau cei de hidroxid.

Bazele acţionează nu numai ca acceptori de protoni, ci datorită perechii disponibile de electroni ele pot acţiona ca agenţi ce pot produce un atom nucleofil (cataliză nucleofilă). Unii anioni anorganici au rolul de catalizatori nucleofili, după cum unii cationi anorganici pot avea rolul de catalizatori electrofili.

Astfel, de exemplu, complecşii $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ hidrolizează în prezenţa ionilor Hg^{2+} care au rolul unui catalizator electrofil.

Cataliza omogenă în fază gazoasă. Cataliza omogenă are loc în fază gazoasă şi în fază lichidă. Moleculele străine din gaz pot influenţa fizic sau chimic reacţia. În cataliza fizică molecula străină, prin cîmpul ei de forţă, favorizează transformarea. Combinările prin ciocniri triple sînt tot un exemplu de cataliză omogenă fizică. Diferitele molecule contribuie la realizarea reacţiei în funcţie de natura, numărul atomic, polarizabilitatea lor (E. Rabinowitsch, R. W. Wood).

Exemple clasice de cataliză omogenă în fază gazoasă sînt: efectul catalitic al iodului asupra descompunerii eterilor şi aldehidelor (C. N. Hinshelwood şi alţii — 1929—1930), acţiunea catalitică a oxizilor de azot în camerele de plumb, combinarea hidrogenului cu oxigenul catalizată de dioxidul de azot, descompunerea ozonului catalizată de pentaoxid de diazot etc.

Descompunerea ozonului. Descompunerea ozonului catalizată de pentaoxidul de diazot este un exemplu tipic în care catalizatorul determină apariţia unui nou mecanism. H. J. Schumacher şi G. Sprenger au stabilit în mod empiric ecuaţia de viteză:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = K [N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3} \qquad (13)$$

Între 20 şi 40°C descompunerea pentaoxidului de diazot este neglijabilă. Se admite însă că moleculele de dioxid de azot care apar în preechilibru provoacă descompunerea ozonului iar trioxidul de azot, se descompune:

$$1)\ N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3 \qquad (14)$$

$$2)\ NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad (15)$$

$$3)\ 2NO_3 \longrightarrow 2NO_2 + O_2 \qquad (16)$$

Reacțiile (2) și (3) sînt înlănțuite întrucît nu se consumă nici dioxidul de azot nici trioxidul de azot. R. A. O g g a propus a patra reacție care nu participă într-o măsură importantă :

$$4)\ NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO \tag{17}$$

Pentru echilibrul de mai sus se poate scrie :

$$[NO_3] = K_1 \frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \tag{18}$$

Condiția concentrației cvasistaționare a propagatorului NO_2 se scrie :

$$-k_2[NO_2]\,[O_3] + 2k_3[NO_3]^2 = -k_2[NO_2]\,[O_3] + 2K_1^2 k_3 \frac{[N_2O_5]^2}{[NO_2]^2} = 0 \tag{19}$$

de unde :

$$[NO_2] = \sqrt[3]{\frac{2K_1^2 k_3}{k_2}}\,[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{1/3} \tag{20}$$

și

$$[NO_3] = \sqrt[3]{\frac{K_1 k_2}{2k_3}}\,[N_2O_5]^{1/3}[O_3]^{1/3} \tag{21}$$

Cu aceasta viteza de descompunere a ozonului după ecuația (20) devine :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_2[NO_2][O_3] = \sqrt[3]{2K_1^2 k_2^2 k_3}\,[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3} \tag{22}$$

G. S p r e n g e r a identificat radicalii NO_3 cu ajutorul spectrului de absorbție și a arătat că concentrația lor depinde de concentrația pentaoxidului de diazot și a ozonului conform ecuației (21). Nu s-a putut pune în evidență dioxidul de azot din cauza constantei de echilibru K_1 mici. Din raportul dintre relațiile (20) și (21) rezultă că concentrația sa este într-adevăr mult mai mică decît a trioxidului de azot.

O x i d a r e a d i o x i d u l u i d e s u l f. Oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf are loc sub acțiunea catalitică a oxizilor de azot. Mecanism de reacție care are loc în camerele de plumb este destul de complicat. Probabil că au loc cîteva etape. Oxidarea directă a dioxidului de sulf cu oxigen este un proces lent :

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3 \tag{23}$$

fiindcă trebuie să aibă loc fie printr-o ciocnire trimoleculară, fie printr-un proces bi sau unimolecular care implică o energie mare. Reacțiile următoare sînt mai probabile :

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \tag{24}$$

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow NO + SO_3 \tag{25}$$

Ele au loc cu viteză mare, fiindcă reacţia trimoleculară cu oxidul de azot este cunoscută şi fiindcă dioxidul de azot poate oxida dioxidul de sulf într-un proces bimolecular. Se vede că o reacţie lentă este înlocuită prin două rapide spre a da acelaşi rezultat chimic. Schematic se poate scrie :

$$A + B \xrightarrow{\text{lent}} \text{Produşi} \tag{26}$$

$$A + C \xrightarrow{\text{rapid}} X \tag{27}$$

$$X + B \xrightarrow{\text{rapidă}} \text{Produşi} + C \tag{28}$$

în care C este catalizatorul şi X intermediarul. Vitezele reacţiei necatalizate şi a celei catalizate sînt respectiv :

$$v_n = K_1 [A] [B] \tag{29}$$

$$v_c = K_2 [A] [C] \tag{30}$$

dacă reacţia (28) este mult mai rapidă decît (27). Ecuaţia (30) arată că viteza de reacţie este de ordinul întîi în raport cu catalizatorul, care s-a găsit că este adevărat în majoritatea reacţiilor catalizate. Aceasta însă trebuie să depindă de complexitatea mecanismului. În viteza de reacţie trebuie să apară termeni independenţi de catalizator, unii cu puteri pozitive sau chiar invers proporţionale cu concentraţia catalizatorului.

Cataliza omogenă în fază lichidă. Acizii accelerează inversia zaharozei, hidroliza esterilor. W. O s t w a l d a demonstrat acest lucru pentru o serie de acizi (1883—1884). S. A r r h e n i u s (1889) a demonstrat că viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia ionilor de hidrogen. Sărurile neutre măresc acţiunea catalitică. Şi ionii de hidroxid, ba chiar moleculele nedisociate au rol catalitic (J. N. B r ö n s t e d, H. M. D a m s o n, T. M. L o w r y-1923). S-a vorbit de teoria dualistă a catalizei, de cataliza generală acidă, cataliza generală bazică. În unele cazuri se vorbeşte de cataliza specifică. Hidroliza ortoesterilor este catalizată de acizi şi ioni de hidrogen şi nu este catalizată de baze. Reacţiile în soluţie apoasă pot prezenta un mecanism prin radicali, un mecanism înlănţuit.

Coeficient catalitic. Viteza totală a unei reacţii catalitice la care participă mai mulţi catalizatori este egală cu suma vitezelor variaţiilor simultane ale diferiţilor catalizatori. În cazul unei catalize generale acido-bazică în soluţia unui acid slab cu sarea sa, catalizatorii posibili sînt ionii de hidrogen (H_3O^+), anionii (A^-), ionii hidroxid, moleculele acidului nedisociat şi moleculele de apă, deci, se poate scrie :

$$k = k_{H^+} c_{H^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{OH^-} c_{OH^-} + k_{HA} c_{HA} + k_{H_2O} c_{H_2O} \tag{31}$$

Pentru anumite cazuri relaţia (31) se simplifică. Astfel în soluţii puternic acide se obţine :

$$k = k_{H^+} c_{H^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{HA} c_{HA} \tag{32}$$

iar pentru o concentrație mai mare în sare:

$$k = k_{A^-} c_{A^-} + k_{HA} c_{HA} \tag{33}$$

unde c_{A^-} este concentrația sării și c_{HA} a acidului slab. Coeficienții k_x se numesc coeficienți catalitici.

Viteza specifică se măsoară, de pildă, în cazul relației (33) reprezentînd grafic pe k în raport cu c_{A^-} măsurate la o serie de soluții ce conțin aceeași cantitate de acid (deci c_{HA} este constant) la care variază cantitatea de sare. Coeficientul unghiular al dreptei este k_{A^-}și intersecția cu axa k la valoarea extrapolară $c_{A^-}=0$, permite să se determine pe $k_{HA}\, c_{HA}$. Pentru a măsura pe k_{H^+} se fac măsurători în soluții diluate 0,1 N de acid puternic, de pildă acid clorhidric. Fiindcă acidul este total disociat și ionul clor are o influență mică se poate scrie: $k = k_{H^+} c_{H^+}$ ceea ce înseamnă că viteza specifică este proporțională cu concentrația acidului.

Artificii de calcul asemănătoare se folosesc și pentru cazuri mai complicate. Se caută totdeauna condiții în care viteza de reacție este o linie dreaptă, concentrațiile unor catalizatori fixîndu-se prin condițiile experienței.

Coeficientul catalitic și constanta de echilibru. Fiindcă toți acizii se caracterizează prin pierdere de protoni, acțiunea catalitică poate fi pusă în corelație cu constanta de disociere a acidului. Pentru o reacție:

$$HA + H_2O \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} HO^+ + A^- \tag{34}$$

se poate scrie:

$$K_a = \frac{k}{k'} \tag{35}$$

În relația (35) k reprezintă tendința acidului HA de a pierde protoni. Se face o corelație între aceasta și efectul catalitic al acidului k_{HA}. J. N. Brönsted (1924) a propus o relație de tipul:

$$k_{HA} = G\, K_a^x \tag{36}$$

unde G și x sînt constante pentru o reacție dată. Relații de acest tip, a dat și L. P. Hammett (1935—1940). Aplicîndu-i logaritmii se obține:

$$\lg k_{HA} = \lg G + x \lg K_a \tag{37}$$

Relația este valabilă pentru o serie de reacții (mutarotația glucozei) (J. N. Brönsted, E. A. Guggenheim — 1927 etc.).

Cataliza bazică depinde de tendința bazei de a capta protoni. Mecanismul reacției acido-bazice se poate explica deci prin rolul pe care îl are protonul în reacțiile respective. Protonul este cedat de acid și este apoi captat de bază.

Sărurile influenţează şi ele e acţiunea catalitică. Se cunoaşte efectul cinetic primar şi secundar de sare. Pentru o reacţie catalitică a unei molecule neutre cu ioni de hidrogen sau hidroxid ($B^{\pm}$) formarea complexului activ se scrie :

$$A + B^{\pm} \longrightarrow X^{\pm} \longrightarrow \text{Produşi} \tag{38}$$

Coeficientul de activitate al unui ion în soluţie apoasă la 25°C este dat de teoria P. Debye şi E. Huckel:

$$-\ln f = 0{,}51\ Z^2 \sqrt{I} \tag{39}$$

unde I este tăria ionică. În consecinţă se poate scrie :

$$\ln \frac{f_A f_B}{f^*} = -\ 0{,}51 \sqrt{I}\, [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z^*)^2] \tag{40}$$

unde Z_A este sarcina reactantului A, Z_B sarcina reactantului B şi Z^* este sarcina complexului activat. Sarcina complexului activat este suma algebrică a sarcinilor reactanţilor :

$$Z^* = Z_A + Z_B \tag{41}$$

Deci relaţia (40) devine :

$$\ln \frac{f_A f_B}{f^*} = 1{,}02\ Z_A Z_B \sqrt{I} \tag{42}$$

sau

$$\frac{f_A \cdot f_B}{f^*} = e^{1{,}02\ Z_A\ Z_B \sqrt{I}} \tag{43}$$

Pe de altă parte admiţînd că reactanţii A şi B sînt în echilibru cu complexul activat se poate scrie :

$$K = \frac{a^*}{a_A \cdot a_B} \tag{44}$$

unde a^* este activitatea complexului activat. Această relaţie se poate scrie :

$$c^* = K\, c_A\, c_B\, \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{45}$$

Viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia complexului activat c^*, şi deci :

$$v = k^* c^* = k^* K\, c_A\, c_B \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{46}$$

Viteza de reacţie se mai poate exprima prin relaţia $k\, c_A\, c_B$ unde k este viteza specifică de reacţie observată. Ţinînd seama de relaţia (46) se obţine pentru un proces dat:

$$k = k^* K \frac{f_A f_B}{f^*} = k_\theta \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{47}$$

Ultima expresie cu relaţia (43), devine:

$$k = k_0\, e^{1,02\, z_A\, z_B \sqrt{I}} \tag{48}$$

Pentru concentraţii mici se poate scrie:

$$k \sim k_0 (1 + 1,02\, Z_A\, Z_B \sqrt{I}) \tag{49}$$

Deci viteza specifică este o funcţie liniară de tăria ionică (efect primar de sare) fiindcă celelalte mărimi sînt constante pentru un proces dat. Efectul secundar cinetic de sare provine din faptul că activitatea reactanţilor variază cu tăria mediului. Efectul secundar poate fi nul, pozitiv sau negativ în funcţie de natura ionilor cu acţiune catalitică.

Exemple de cataliză omogenă în soluţie. Descompunerea apei oxigenate. Apa oxigenată se descompune foarte încet în absenţa catalizatorilor:

$$2\, H_2O_2 = 2\, H_2O + O_2 \tag{50}$$

În prezenţa acidului bromhidric cinetica urmează ecuaţia de viteză:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2K_1\, [H_2O_2]\, [H^+]\, [Br^-] \tag{51}$$

W. C. Bray (1932) a propus mecanismul următor:

$$H_2O_2 + H^+ + Br^- \xrightarrow[k_1]{\text{încet}} HBrO + H_2O \tag{52}$$

$$HBrO + Br^- + H^+ \underset{}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows}} Br_2 + H_2O \tag{53}$$

$$H_2O_2 + HBrO \xrightarrow[k_2]{\text{încet}} O_2 + Br^- + H^+ + H_2O \tag{54}$$

Reacţia (52) implică probabil formarea ionilor oxoniu cu apa oxigenată urmată de deplasarea apei de ionul brom. Deşi nu există nici o evidenţă pentru reacţia (54), pare indicat un schimb al bromului pozitiv:

$$HO - Br + H_2O_2 \rightleftarrows HO_2Br + H_2O \longrightarrow H^+ + O_2 + Br^- + H_2O \tag{55}$$

O obiecţie împotriva acestui mecanism este un schimb în multiplicitatea electronică, oxigenul fiind paramagnetic, iar în aceşti compuşi fiind dia-

magnetic. Astfel de reacţii sînt lente. Este posibil să se schimbe spinul prin ciocniri cu alte molecule. În cazul particular al reacţiei (55), reactanţii sînt aşa de instabili în raport cu produşii încît pare a fi posibil să se formeze oxigen într-o stare excitată de singlet (22 kcal mai mult decît starea normală de triplet) fără o energie prea mare de activare. Oxigenul excitat ar fi convertit în oxigen în stare normală prin ciocniri cu moleculele de dizolvant.

S-a sugerat şi un mecanism prin radicali liberi pentru descompunerea apei oxigenate în alte condiţii (F. Haber, J. Weiss -1934). W. C. Bray şi colaboratorii săi au măsurat viteza cu care se formează bromul iniţial din acid bromhidric şi apă oxigenată şi viteza cu care bromul se distruge în amestecul de reacţie la care se adaugă. Ecuaţiile vitezelor găsite sînt :

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1 [H_2O_2][H^+][Br^-] \qquad (56)$$

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_2 [H_2O_2][HBrO] \qquad (57)$$

Concentraţiile sînt acelea care fac ca reacţia (52) să fie cea mai lentă. Deci, viteza de descompunere a apei oxigenate este aceeaşi ca şi viteza iniţială de formare a bromului, cu excepţia unui factor egal cu doi, fiindcă dispar doi moli de peroxid de hidrogen ori de cîte ori se realizează reacţia (52). Din cauza echilibrului (53) fie bromul, fie acidul bromhidric, pot acţiona drept catalizatori.

Oxidarea sulfitului de sodiu. Reacţia de oxidare a sulfitului de sodiu în soluţie apoasă se poate scrie :

$$2\,SO_3^{2-} + O_2 = 2\,SO_4^{2-} \qquad (58)$$

Reacţia se desfăşoară după un mecanism înlănţuit (H. L. J. Bäckström — 1927). Un argument în acest sens constă în faptul că o serie de inhibitori printre care alcoolii întîrzie această reacţie. H. L. J. Bäckström admite că radicalii ionici SO_3^{2-} acceptă oxigen, transformîndu-se în radicalul ionic al acidului lui H. Caro :

$$SO_3^{2-} + O_2 = SO_5^{2-} \qquad (59)$$

Acesta acceptă un atom de hidrogen de la ionul sulfit acid :

$$O_3SOO^{2-} + HSO_3^- = O_3SOOH^- + SO_3^{2-} \qquad (60)$$

Apoi are loc oxidarea sulfitului printr-o reacţie de dublu schimb :

$$O_3SOOH^- + SO_3^{2-} = SO_4^{2-} + HOSO_3^- \qquad (61)$$

Aceste reacţii corespund celei stoechiometrice (58). Reacţiile (60) şi (61) au loc între ioni de aceeaşi sarcină. Această interacţiune ar explica faptul că autooxidarea într-o reacţie termică este lentă.

Formarea radicalilor ionici SO_3^- iniţiatori de lanţ, la întuneric nu este lămurită. La lumină se poate admite că se rupe un electron din ionul normal SO_3^{2-}. Faptul acesta este susţinut şi de formarea tetrationatului prin fotoliza sulfitului de sodiu într-o soluţie lipsită de oxigen, ceea ce s-ar explica prin unirea a doi astfel de radicali.

Acţiunea catalitică a sărurilor metalice constă probabil în transferul unui electron:

$$Fe^{3+} + SO_3^{2-} = Fe^{2+} + SO_3^- \quad (62)$$

Oxigenul poate reoxida fierul divalent şi procesul reîncepe. Cataliza ionică provocată de metale grele se bazează pe ideea că acestea prin cedare şi acceptare de electroni iniţiază mecanisme prin radicali sau radicali ionici. Ipoteza este sprijinită de dispariţia acţiunii catalitice la adaosul unor liganzi generatori de complecşi puternici care scot ionii metalici din soluţie. Aceşti generatori de complecşi sînt inhibitori foarte puternici. Acţiunea inhibitoare a alcoolului se bazează pe captarea unuia dintre propagatorii lanţului. Faptul este confirmat de oxidarea alcoolului la aldehidă.

Reacţii induse. Reacţiile induse au loc în fază omogenă. Reactanţii A şi B prezintă o viteză de reacţie mică. În prezenţa substanţei C, această viteză de reacţie creşte. Mecanismul general al acestor reacţii se scrie:

$$A + C \rightleftharpoons A' + C' \quad (63)$$

$$A' + B \rightarrow A'' + B' \quad (64)$$

$$A' + C \rightarrow A'' + C' \quad (65)$$

Substanţa C se numeşte inductor, substanţa A se numeşte actor şi substanţa B acceptor. Astfel reacţiile:

$$2\,HCrO_4^- + 6I^- + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O \quad (66)$$

$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + 1/2\ I_2 \quad (67)$$

au loc lent în mod separat. Adăugînd ioni Fe^{2+} la amestecul de iodură şi cromat reacţia decurge rapid. Ionii Fe^{2+} se găsesc printre produşi ca ioni Fe^{3+}. F. H. W e s t h e i m e r a explicat această comportare prin mecanismul:

$$Cr(VI) + Fe(II) \rightleftharpoons Cr(V) + Fe(III) \quad (68)$$

$$Cr(V) + I^- \rightarrow Cr(III) + IO^- \quad (69)$$

$$IO^- + I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \quad (70)$$

În această schemă Cr (VI) este actorul, I^- este acceptorul și Fe^{2+} este inductorul. Schema de reacție ar trebui completată cu reacția :

$$Cr(V) + 2\,Fe(II) \rightarrow Cr(III) + 2\,Fe(III) \tag{71}$$

Dacă se analizează produșii se găsește un anumit raport între numărul de echivalenți gram consumați din acceptor și inductor, numit *factor de inducție* :

$$f = \frac{n_B^{\cdot}}{n_C} \tag{72}$$

Factorul de inducție depinde de relațiile (64) și (65) care sînt competitive în privința consumării intermediarului. Acest coeficient dă indicații asupra mecanismului. În cazul mecanismului propus de F. N. W e s t h e i m e r în exces de I^- s-a găsit un factor de inducție egal cu 2. Aceasta arată că relația (71) poate fi neglijată și procesul global se poate scrie prin însumarea celorlalte reacții :

$$HCrO_4^- + 2\,I^- + Fe^{2+} + 7\,H^+ = Cr^{3+} + Fe^{3+} I_2 + 4\,H_2O \tag{73}$$

CATALIZA ETEROGENĂ

Cataliza eterogenă s-a dezvoltat încă din secolul trecut. Termenul de reacție de contact a fost introdus de E. M i t s c h e r l i c h în 1832. Sinteza acidului sulfuric prin oxidarea dioxidului de sulf în prezența platinei a fost realizată în 1831. Sinteza acidului azotic prin oxidarea amoniacului în prezența platinei a fost realizată în 1836. F. H a b e r — T. B o s c h au realizat între anii 1908—1914 sinteza amoniacului pe catalizatori de fier depus pe alți oxizi.

Eforturi mari s-au depus în secolul nostru pentru explicarea teoretică a activității catalitice.

C a r a c t e r i s t i c i l e c a t a l i z a t o r u l u i. Un catalizator se caracterizează prin *activitatea catalitică* și *specificitatea sa.*

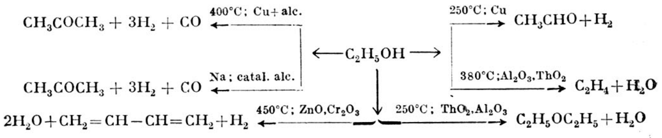
Activitatea catalitică constă în creșterea relativă a vitezei de reacție în prezența catalizatorului. Spre exemplu reacția :

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 \tag{74}$$

în absența catalizatorilor se produce numai la o temperatură ridicată, însă în prezența catalizatorilor (MnO_2, Ag_2O, Co_2O_3), se produce cu viteză mare chiar sub temperatura ordinară.

Activitatea catalizatorului se mai caracterizează prin numărul de moli sau de grame de produs obținut în unitatea de timp și în condiții date, pentru un gram de catalizator.

Se numeşte *selectivitate a catalizatorului* puterea de a modifica direcţia unei reacţii. Alcoolul etilic poate fi transformat de diferiţi catalizatori conform schemei alăturate:



Activitatea şi selectivitatea pot fi modificate de o impuritate. Această impuritate se numeşte *promotor*.

Activitatea catalitică depinde de natura chimică a catalizatorului, de temperatura de preparare, de procedeele de preparare, formă, porozitate etc. Activitatea catalitică scade în timpul folosirii lui.

Catalizatorul măreşte viteza cu care se atinge echilibrul dar nu schimbă poziţia echilibrului. Randamentul maxim nu se schimbă decît dacă acest catalizator este adăugat în cantitate suficientă să schimbe mediul sau dacă se combină cu unul din produşi.

Independenţa echilibrului de mecanismul de reacţie derivă din principiul reversibilităţii microscopice (R. C. Tolman-1927). Din consideraţii statistice se arată că dacă un sistem a ajuns la echilibru prin cîteva tranziţii moleculare în sistem, fiecare serie de tranziţii trebuie să fie la echilibru. Astfel, de pildă, dacă reacţia $A \rightleftarrows B$ se poate desfăşura prin mai multe mecanisme:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \tag{75}$$

$$A + C \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} X \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} B + C \tag{76}$$

$$A + D \underset{k_8}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} Y \underset{k_{10}}{\overset{k_9}{\rightleftarrows}} B + D \tag{77}$$

în care C şi D sînt catalizatori, X şi Y intermediari, atunci se poate scrie:

$$\frac{a_B}{a_A} = K_{ech} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3 k_5}{k_4 k_6} = \frac{k_7 k_9}{k_8 k_{10}} = \text{etc.} \tag{78}$$

Importanța acestui principiu pentru determinarea mecanismelor constă în faptul că mecanismele reacțiilor inverse sînt totdeauna cunoscute mai bine decît ale celor directe.

Dacă sistemul trece de la stînga la dreapta prin complecșii activați și intermediarii respectivi, reacția inversă de la produși la reactanți se face tot prin aceiași complecși activați și intermediari.

Metode de cercetare a catalizatorilor. Pentru caracterizarea activității unui catalizator, se determină viteza reacției în care intervine. Îmbunătățirea catalizatorului se poate obține dacă se cunosc și alte proprietăți fizice și chimice, ale catalizatorului, precum și corelația dintre activitatea catalitică și aceste proprietăți.

Suprafața specifică permite determinarea activității pe unitatea de suprafață. Suprafața specifică se determină prin metode de absorbție, prin raze X sau prin microscopie electronică.

Proprietățile magnetice dau informații asupra electronilor neîmperechiați. Se utilizează rezonanța electronică de spin.

Conductibilitatea electrică, efectul R.E. Hall și forța termoelectromotoare dau informații asupra tipului de semiconductor asupra purtătorilor de sarcini (electroni sau goluri).

Între distribuția porilor în funcție de rază și activitatea catalitică există o corelație. Pentru fiecare reacție există o valoare optimă a suprafeței și a distribuției porilor.

Pentru cunoașterea și explicarea activității catalizatorilor este necesar să se cunoască aciditatea și bazicitatea superficială, natura legăturii dintre catalizator și substanțele reactante și compoziția chimică.

Teorii asupra catalizei eterogene. Au fost date diferite explicații asupra catalizei. Luate izolat ele nu au caracter general. Asocierea lor poate alcătui o ipoteză de lucru.

Teoria fizică. După J. H. van't Hoff explicația accelerării reacțiilor de către un catalizator, ar fi datorită creșterii concentrației locale a corpurilor care trebuie să reacționeze, ca o consecință a adsorbției fizice pe suprafața catalizatorului. Teoria nu explică și cauza unei adsorbții preferențiale, adică faptul că un catalizator poate avea un caracter specific, nu explică creșterea enormă de viteză a unor reacții care ar cere concentrații neraționale la suprafața catalizatorului. Ea nu explică absența proporționalității între puterea catalitică și puterea absorbantă și faptul că un catalizator devenit inactiv păstrează încă o putere adsorbantă care nu este neglijabilă.

I. Langmuir (1916) a recunoscut rolul adsorbției chimice în cataliza de contact. Teoria sa a fost dezvoltată de T. N. Hinshelwood (1926). Adsorbția chimică, spre deosebire de cea fizică, fiind de fapt o reacție chimică, implică o activare. Adsorbția activă a fost descoperită de H. J. Taylor (1930).

Procesele elementare în ipoteza I. Langmuir — T. N. Hinshelwood sînt: difuziunea moleculelor reactante spre suprafața de

contact, adsorbţia chimică pe suprafaţă, reacţia superficială, desorbţia produşilor şi eliminarea lor de pe suprafaţă prin difuziune. I. Langmuir presupune o suprafaţă uniformă, un strat monomolecular şi un echilibru adsorbţie-desorbţie de tipul vapori-lichid.

Viteza v a unei reacţii chimice eterogene se poate deci scrie :

$$v = \frac{\mathrm{d}x}{S\mathrm{d}t} \tag{79}$$

unde x reprezintă cantitatea de substanţă care a reacţionat pînă la timpul dt şi S suprafaţa totală a catalizatorului. Întrucît viteza v este proporţională cu fracţiunea de suprafaţă σ acoperită de un strat monomolecular se poate scrie :

$$v = K_+ \sigma \tag{80}$$

unde K_+ este o constantă de viteză şi dacă :

$$K_+ S = K_a \tag{81}$$

se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = K_a \sigma \tag{82}$$

Viteza de adsorbţie este proporţională cu numărul şocurilor moleculelor pe suprafaţa încă liberă :

$$v_a = K_a p (1 - \sigma) \tag{83}$$

unde p este presiunea şi $1 - \sigma$ suprafaţa încă liberă. Viteza de desorbţie este proporţională cu numărul moleculelor adsorbite, adică cu fracţiunea de suprafaţă activă ocupată de moleculele reactante :

$$v_d = K_d \sigma \tag{84}$$

La echilibru cele două viteze sînt egale $v_a = v_d$ sau :

$$K_a \cdot p (1 - \sigma) = K_d \sigma \text{ sau } \sigma = \frac{Kp}{1+Kp} \text{ (izoterma I. Langmuir)} \tag{85}$$

unde $K = \frac{K_a}{K_d}$ este coeficientul de adsorbţie, care are forma : $K = Ae^{E/RT}$, unde E este căldura de adsorbţie molară. Fiecare atom al suprafeţei metalice neuniforme a catalizatorului constituie o poziţie de adsorbţie capabilă de a lega o moleculă. Este deci o distribuţie de poziţii caracterizate fiecare printr-o căldură de adsorbţie, care la limită poate fi continuă. Aplicînd poziţiilor de categoria i, teorema lui I. Langmuir se obţine :

$$\sigma_i = \frac{bp_i}{1 + bp_i} \tag{86}$$

în care σ_i este fracţiunea de poziţii de specia i. Dacă numărul total al poziţiilor ocupate este n_i şi b_i este coeficientul de adsorbţie pentru aceste poziţii, fracţiunea totală de poziţii ocupate se scrie astfel:

$$\sigma = \Sigma_i \left(\frac{n_i}{\Sigma\, n_i} \right) \frac{b_i\, p}{1 + b_i p_i} \tag{87}$$

Considerînd poziţiile distribuite după o lege de forma:

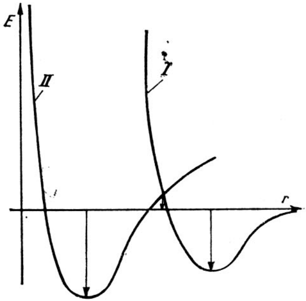
$$n_i = n_0 \exp\,(-E_i/E_0) \tag{88}$$

unde n_i este numărul de poziţii cu energie de adsorbţie E_i, se poate însuma relaţia (87), şi pentru valori mici ale lui σ se obţine:

$$\lg \sigma = \left(\frac{RT}{E_0} \right) \lg p + \text{const} \tag{89}$$

Această izotermă a fost propusă empiric de H. Freundlich (1907) şi regăsită prin calcul de Zeldowitch. Se cunosc şi alte relaţii (Elovich, M. I. Temkin).

Adsorbţie fizică şi adsorbţie chimică. A. C. Balandin (1929) consideră următoarele stadii într-o reacţie catalitică eterogenă: 1) difuziunea moleculelor reactante către suprafaţa catalizatorului; 2) orientarea lor în cîmpul suprafeţei catalizatorului; 3) adsorbţia moleculelor şi deformarea legăturilor; 4) reacţia chimică între moleculele adsorbite sau între acestea şi alte molecule ce vin din faza gazoasă; 5) desorbţia produşilor şi 6) difuziunea produşilor către faza gazoasă.



Fig, 376

Adsorbţia este fizică şi chimică sau chimisorbţie. Adsorbţia este activată şi neactivată. Cînd forţele de interacţiune între catalizatorul solid şi moleculele reactante sînt slabe, adsorbţia este de natură fizică. Cînd interacţiunea este puternică, adsorbţia este de natură chimică şi se prezintă ca un compus chimic între molecule şi solid. Căldura de adsorbţie este circa 200—2000 cal/mol în adsorbţia fizică şi pînă la 20 000 cal/mol în adsorbţia chimică. În ultimul tip de adsorbţie legătura este puternică şi distanţa dintre solid şi moleculă este mai mică. Desfăşurarea unei reacţii este dată în fig. 376 în care curba *I* se referă la absorbţia fizică şi *II* la cea chimică. Maximumul dintre curbe reprezintă o barieră energetică, o barieră de activare.

Calculul curbelor de tip *II* se face în modul următor : pentru partea din dreapta minimului curbele se calculează din formulele forţelor de atracţie van der Waals. Pentru partea din stînga minimului se calculează curbele ca un potenţial de repulsie din acoperirea funcţiilor de undă. Minimul de echilibru rezultă prin intersecţia acestora.

Adsorbţia activată. Adsorbţia care are loc numai după o activare prealabilă a sistemului, se numeşte adsorbţie activată. Uneori, ea se confundă cu chimisorbţia, dar activarea nu este absolut necesară chimisorbţiei. Adsorbţia fizică scade cu creşterea temperaturii, pe cînd cea activată se produce lent şi creşte cu temperatura. Adsorbţia, se poate prezenta prin relaţia :

$$\frac{dN}{dt} = N^* S\, Pp\, A \tag{90}$$

unde N este numărul moleculelor adsorbite, N^* numărul centrelor de adsorbţie (pe unitatea de suprafaţă), p presiune gazului, S suprafaţa eficace a moleculei adsorbite, $A = \frac{1}{2\,MkT}$ şi P probabilitatea ca o moleculă de gaz să atingă un centru activ şi să se fixeze. În adsorbţia normală, neactivată, $P \sim 1$ pe cînd în cea activată $P \sim e^{-E_2/kT}$. Factorul exponenţial din relaţia (90) constituie criteriul adsorbţiei activate. Numărul centrelor de adsorbţie este reprezentat de formula :

$$N^* \sim Ne^{-E_1/kT} \tag{91}$$

În cazul general energia de activare depinde de adsorbant şi de adsorbat şi este $E = E_1 + E_2$.

Cinetica formală a reacţiilor catalitice eterogene. Pentru cazul în care etapa cea mai lentă este reacţia de la suprafaţa catalizatorului, cinetica reacţiei catalitice a fost stabilită de I. Langmuir şi C. N. Hinshelwood.

Reacţii de ordinul întîi. Notînd concentraţia superficială prin gradul de acoperire σ, se poate scrie viteza de reacţie :

$$-\frac{dp}{dt} = k\,\sigma \tag{92}$$

Ţinînd seama de izoterma I. Langmuir se obţine pentru viteza de reacţie :

$$-\frac{dp}{dt} = k\,\frac{p}{1/b + p} \tag{93}$$

Cînd $p \gg 1/b$ şi $\sigma \sim 1$, viteza de reacţie este constantă adică de ordinul zero :

$$-\frac{dp}{dt} = k \tag{94}$$

După o astfel de cinetică se comportă descompunerea amoniacului pe wolfram şi a acidului iodhidric pe aur.

Cînd acoperirea suprafeţei este mică $p \ll 1/b$ şi $\sigma \ll 1$ ecuaţia (93) devine :

$$-\frac{dp}{dt} = kp \tag{95}$$

În acest caz este vorba de o reacţie de ordinul întîi în raport cu concentraţia şi presiunea.

Reacţii de ordinul doi. Viteza de reacţie a reactanţilor este egală cu concentraţia superficială, exprimată prin gradul de acoperire al celor doi reactanţi :

$$-\frac{dp_A}{dt} = -\frac{dp_B}{dt} = k\,\sigma_A \sigma_B \tag{96}$$

sau ţinînd seama de izoterma I. Langmuir :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\,\frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \tag{97}$$

Ordinul de reacţie este în general fracţionar.

Cînd gazele se adsorb slab, numitorul relaţiei (97) este egal cu unitatea şi ecuaţia cinetică devine :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\,b_A\,b_B\,p_A\,p_B \tag{98}$$

care este o ecuaţie cinetică de ordinul întîi în raport cu fiecare reactant şi de ordin global doi.

Reacţia oxidului de azot cu oxigenul pe sticlă se comportă după o astfel de cinetică.

Determinarea ecuaţiei cinetice. Fiind dată o reacţie este posibil să se imagineze mai multe mecanisme. Pentru fiecare mecanism se poate presupune o etapă determinantă de viteză, adsorbţii pe aceleaşi sau pe mai multe poziţii, disociative sau nu etc. Pentru fiecare dintre aceste condiţii se stabileşte o ecuaţie cinetică. În prezenţa unui tablou de ecuaţii cinetice, experienţa dovedeşte care este valabilă.

Practic se aleg condiţii în care ecuaţia cinetică să depindă numai de unul sau doi factori; se stabileşte o ecuaţie cinetică în care se introduc apoi unul cîte unul ceilalţi termeni pentru a se ajunge la ecuaţia completă. Se obişnuieşte să se stabilească cinetica, atunci cînd toţi produşii sînt în cantitate foarte mică adică, să se lucreze în viteza iniţială. Se poate alege un domeniu de temperatură unde ecuaţia cinetică se simplifică adică unde există o etapă determinantă. Spre exemplificare se aplică aceste consideraţii la stabilirea cineticii de sinteză a amoniacului.

Sinteza amoniacului. Cele mai simple mecanisme care s-ar putea imagina, sînt un mecanism prin atomi sau un mecanism molecular :

$$N + H \rightarrow NH; \quad NH + H \rightarrow NH_2; \quad NH_2 + H \rightarrow NH_3 \tag{99}$$

$$N_2 + H_2 \rightarrow 2NH; \quad NH + H_2 \rightarrow NH_3 \tag{190}$$

Alegînd mecanismul atomic se poate presupune fie că există un singur fel de poziţii active pe suprafaţa catalizatorului, fie că există două feluri de poziţii. Se admite cazul al doilea, cu poziţii de tipul unu σ_I pentru hidrogen şi de tipul doi σ_{II} pentru N, NH, NH_2, NH_3. Mecanismele de adsorbţie a moleculelor, de disociere a lor în atomi, de formare şi desorbţie a amoniacului se pot scrie :

$$\begin{aligned} &1)\ H_2 + 2\sigma_I = 2\sigma_H; && 4)\ \sigma_{NH} + \sigma_H = \sigma_{NH_2} + \sigma_I; \\ &2)\ N_2 + 2\sigma_{II} = 2\sigma_N; && 5)\ \sigma_{NH_2} + \sigma_H = \sigma_{NH_3} + \sigma_I; \\ &3)\ \sigma_N + \sigma_H = \sigma_{NH} + \sigma_I; && 6)\ \sigma_{NH_3} = NH_3 + \sigma_{II}. \end{aligned} \tag{101}$$

Se poate presupune că una oricare dintre cele şase etape ale acestui mecanism este determinantă de viteză. Ecuaţiile (1) şi (2) se referă la procesul de adsorbţie iar (6) la procesul de desorbţie. Celelalte reflectă procesele chimice elementare de pe suprafaţă. Dacă reacţia (3) este determinantă de viteză şi toate celelalte etape sînt aproape la echilibru se poate scrie :

$$v = v_3 = k_{+3}\,\sigma_N\,\sigma_H - k_{-3}\,\sigma_{NH}\,\sigma_I \text{ sau :} \tag{102}$$

$$v_3 = k_3\,k_1^{1/2}\,p_{H_2}^{1/2}\cdot\sigma_I\cdot k_2^{1/2}\cdot p_{N_2}^{1/2}\cdot\sigma_{II} - k_{-3}\,\frac{p_{NH_3}}{k_6k_5k_4k_1p_{H_2}}\,\sigma_I\sigma_{II} \tag{103}$$

cu :

$$\sigma_I = \frac{1}{(1 + k_1^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2})} \text{ şi } \sigma_{II} = \frac{1}{(1 + k_{-6}\,p_{NH_3})} \tag{104}$$

Starea de echilibru a etapelor 1 şi 2 (ecuaţia 101) se scrie :

$$\sigma_H = k_1^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}\cdot\sigma_I \text{ şi } \sigma_N = k_2^{1/2}\cdot p_{N_2}^{1/2}\cdot\sigma_{II} \tag{105}$$

Valoare lui σ_{NH} se obţine scriind condiţiile de echilibru pentru etapele 1, 4, 5 şi 6:

$$k_1 p_{H_2} \sigma_1 = k_{-1} \sigma_H ; \quad k_{+5} \sigma_{NH_2} \sigma_H = k_{-5} \sigma_{NH_3} \sigma_I$$
$$k_{+4} \sigma_{NH} \sigma_H = k_{-4} \sigma_{NH_2} \sigma_I ; \quad k_6 \sigma_{NH_3} = k_{-6} p_{NH_3} \sigma_{II} \tag{106}$$

Eliminînd pe σ_H, σ_{NH_2} şi σ_N între aceste relaţii se obţine valoarea lui σ_{NH}.

Valorile lui σ_I şi σ_{II} se obţin în modul următor: se ţine seama că toată suprafaţa cu poziţii de tip unu este ocupată numai cu atomi de hidrogen, deci parţial liberă. Se poate deci scrie:

$$\sigma_I + \sigma_H = 1 \tag{107}$$

Însă din prima etapă, 1 se obţine:

$$\sigma_H = \left(\frac{k_1^{1/2}}{k_{-1}^{1/2}}\right) p_{H_2}^{1/2} \sigma_1 \tag{108}$$

şi deci:

$$\sigma_I + k_I^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \sigma_I = 1 \tag{109}$$

de unde:

$$\sigma_I = \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{110}$$

Pentru expresia lui σ_{II} se ţine seama de faptul că punctele de specia a doua sînt ocupate de speciile N, NH, NH_2, NH_3 şi sînt parţial libere:

$$\sigma_N + \sigma_{NH} + \sigma_{NH_2} + \sigma_{NH_3} + \sigma_{II} = 1 \tag{111}$$

de unde, ţinînd seama de relaţii ca cele de mai sus şi simplificînd expresia finală, se obţine σ_{II}. Dacă se presupune că toate cantităţile adsorbite sînt neglijabile, se poate scrie prescurtat:

$$v_3 = \left[k'_{+3} p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{N_2}^{1/2} - k'_{-3} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_{-6} p_{NH}}\right] \tag{112}$$

Dacă se admite că etapele 4 sau 5 sînt determinante de viteză, se găseşte, cu aceleaşi simplificări:

$$v_4 = \left[k'_{+4} p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2} - k'_{-4} \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_{-6} p_{NH_3}}\right] \tag{113}$$

$$v_5 = [k'_{+5} p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2} - k'_{-5} p_{NH_3}]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{k + k_{-6} p_{NH_3}}\right] \tag{114}$$

Se obţin deci, trei expresii pentru viteza iniţială de sinteză a amoniacului ($p_{NH_3} \to 0$) :

$$v_3 = k'_{+3}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{115}$$

$$v_4 = k'_{+4}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{116}$$

$$v_5 = k'_{+5}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{117}$$

După acest mecanism, viteza iniţială de sinteză va fi totdeauna proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii azotului şi o putere a presiunii hidrogenului cuprinsă între 0 şi 3/2, după etapa determinantă şi gradul de acoperire al poziţiilor.

Pentru viteza iniţială de descompunere a amoniacului în prezenţa hidrogenului se alege între expresiile :

$$v = k'_{-3}\left[\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}\,(1 + k_1^{1/2} p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right] \tag{118}$$

$$v = k'_{-4}\left[\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1/2}\,(1 + k_1^{1/2} p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right. \tag{119}$$

$$v = k'_{-5}\left[\frac{p_{NH_3}}{(1 + k_1^{1/2}\, p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right] \tag{120}$$

adică, ordinul de reacţie în raport cu amoniacul va fi cuprins între 0 şi 1 după gradul de acoperire al poziţiilor de tipul 2. Ordinul de reacţie în raport cu hidrogenul va fi cuprins între 3/2 şi 0, după etapa determinantă şi gradul de acoperire al poziţiilor de tipul 1. Contribuţia acoperirii poziţiilor de diferite tipuri, etapele determinante, se schimbă cu presiunea, temperatura şi natura catalizatorilor. Măsurătorile vitezei iniţiale făcute la presiune joasă ($\ll$1 atm) au dat rezultatele următoare :
La temperaturile de 270 şi 300°C se obţine ecuaţia cinetică :

$$v = k \frac{p_{H_2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{(A + p_{H_2}^{1/2})} \tag{121}$$

La temperaturile de 330 şi 380°C, se găseşte ecuaţia cinetică :

$$v = k\, p_{H_2} \cdot p_{N_2}^{1/2} \tag{122}$$

La temperaturile de 410, 450 şi 530°C se găseşte ecuaţia cinetică :

$$v = k \frac{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{A' + p_{H_2}^{1/2}} \tag{123}$$

unde A şi A' sînt constante care cresc cu temperatura după o expresie de tipul $A = A_{\infty}e^{-E/RT}$. Aceste ecuaţii sînt în acord cu mecanismul prin atomi ale căror ecuaţii au fost dezvoltate mai sus.

Îm intervalul de temperatură 330—380°C (ecuaţia 118) etapa 4 este determinantă de viteză la presiunile considerate pe catalizatorul studiat.

La temperaturi inferioare, etapa 3 nu a atins echilibrul. Ecuaţia obţinută corespunde la o tranziţie între :

$$v = k \cdot p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \text{ (etapa 3 determinantă) şi } v = k \cdot p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}$$

(etapa 4 determinantă).

La temperaturi superioare, etapa 5 devine progresiv determinantă şi ecuaţia obţinută constituie o formă de tranziţie către : $v = k \cdot p_{NH_3}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}$.

Teoria chimică. După această teorie, catalizatorul ar provoca formarea unor compuşi intermediari sau asociaţii pasagere, mai reactive, care dispar regenerînd catalizatorul şi care ar produce o evoluţie mai rapidă a reacţiei.

Teoria a fost dezvoltată de P. Sabatier (1896). În experienţele sale de hidrogenare şi dehidrogenare în prezenţa nichelului redus el a admis formarea unei hidruri de nichel.

Uneori, această ipoteză a putut fi controlată direct prin punerea în evidenţă a compuşilor intermediari. Sulfatul de fier (II, III) se găseşte pe masele ferice de oxidare a dioxidului de sulf. Frecvent, este imposibil de a decela cea mai mică urmă de compus intermediar.

Piroliza acidului acetic pe carbonat de calciu este o cataliză eterogenă în care s-a pus în evidenţă formarea unor produşi intermediari. Trecînd vapori de acid acetic la temperatura de 400°C peste carbonat de calciu se obţine acetat de calciu :

$$2CH^3COOH + CaCO_3 \xrightarrow{400°C} (CH^3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O \tag{124}$$

Dacă temperatura de reacţie este 500°C se obţine acetona :

$$2CH_3COOH \xrightarrow[CaCO_3]{500°C} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O \tag{125}$$

Acetatul de calciu la 500°C, se descompune în acetonă :

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{500°C} CH_3COCH_3 + CaCO_3 \tag{126}$$

Rezultă că acetatul de calciu este un produs intermediar.

Este cunoscută acţiunea oxizilor de azot în procesul de oxidare a dioxidului de sulf în camerele de plumb. Se scriu în acest caz reacţii de tipul :

$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2: \tag{127}$$

$$NO_2 + SO_2 = NO + SO_2 \tag{128}$$

Se consideră exemplul ca putîndu-se explica prin teoria compuşilor intermediari. Probabil mecanismul reacţiei nu este atît de simplu.

Teoria energetică. S. Arrhenius a exprimat viteza de reacţie prin relaţia:

$$k = A\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{129}$$

unde factorul de frecvenţă A în teoria vitezelor absolute de reacţie are expresia $A = \frac{Q_0^*}{Q_A^{0a} - Q_B^{0b}} \cdot \frac{kT}{h}$ (Q_0^* este suma de stare pentru complexul de tranziţie, Q_A^{0a} şi Q_B^{0b} suma de stare pentru reactanţii A şi B şi ΔH^* este entalpia de activare, totdeauna pozitivă. Activarea moleculelor precede în mod necesar reacţia.

Catalizatorul, mărind viteza de reacţie trebuie să micşoreze entalpia de activare ΔH^*. El funcţionează ca un organ ce permite reacţiei să se desfăşoare cu activare prealabilă mai puţin costisitoare. Trebuie să se ţină

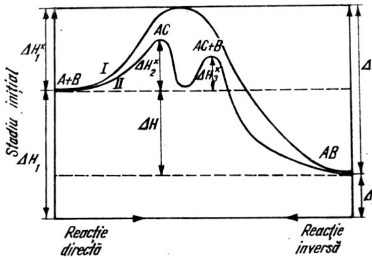


Fig. 377

seama de faptul că adsorbţia trebuie să fie precedată de o activare a moleculelor fixate. Activarea se efectuează prin ridicarea temperaturii care măreşte numărul ciocnirilor. Relaţia se aplică numai reacţiilor termice. Există alte activări, la care creşterea de viteză a reacţiei poate fi atribuită deplasării echilibrului între moleculele activate şi cele neactivate.

Reacţiile catalizate, dezvoltîndu-se cu viteză mare, necesită o energie de activare mai mică. Apar etape intermediare care necesită o energie de activare mai mică. În fig. 377 ΔH_1^*, ΔH_2^*, ΔH_3^*, ΔH_4^* sînt entalpii de activare, ΔH_1 şi ΔH_2 sînt entalpiile compuşilor iniţiali şi finali şi ΔH este efectul termic al reacţiei.

Curba *I* reprezintă mersul reacţiei termice de-a lungul coordonatei de reacţie, în absenţa catalizatorului. Energia totală a reacţiei inverse

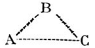
este egală cu a celei directe $\Delta H_1^* + \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_4^*$. Efectul termic al reacţiei este $\Delta H = \Delta H_4^* - \Delta H_1^*$.

Curba II reprezintă reacţia în prezenţa catalizatorului C. Formarea unor produşi intermediari scade energia de activare. Se pot scrie pentru aceşti compuşi intermediari reacţiile :

$$\left.\begin{array}{ll} A + C \rightarrow AC & H_2^* < H_1^* \\ AC + B \rightarrow AB + C & H_3^* > H_2^* \end{array}\right\} H_3^* + H_2^* \ll H_1^* \qquad (130)$$

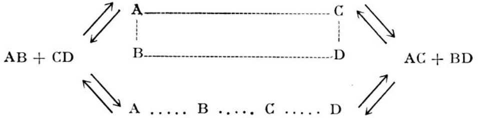
Energia de activare a reacţiei catalizate este mai mică decît a reacţiei termice. Se formează un complex activ caracterizat printr-o configuraţie, care necesită un minim de energie de activare. Pentru o reacţie **A**B + C, se poate forma un complex activ liniar sau ciclic :

$$A \ldots B \ldots C \qquad (131)$$



(132)

Dacă sistemul conţine numai legături σ, atunci configuraţia liniară are energia de activare cea mai mică ; dacă sistemul conţine legături π, configuraţie ciclică are cea mai mică energie de activare. Energia minimă de activare corespunde unei configuraţii plane pentru reacţia :

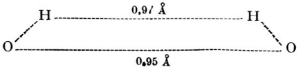


(133)

În cazul reacţiei :

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH \qquad (134)$$

se formează un complex activ cu configuraţia plană, simetrică :



(135)

Teoria ionică. Teoria ionică a catalizei ia în considerare o structură ionică sau cel puţin polară a catalizatorului. Ea se aplică unor fenomene catalitice omogene şi eterogene.

R. G. W. Norrish (1923) admitea că substanţele polare, ca vaporii de apă, au rolul de catalizator. Asociindu-se cu molecule reactante, slăbesc legăturile substanţelor polare prin efectul cîmpului lor electric,

punîndu-le în stare de a reacţiona mai uşor. Pereţii polari ar reacţiona ca şi vaporii de apă.

Vaporii de brom şi de etilenă reacţionează mai rapid într-o eprubetă, dacă sticla a fost acoperită cu acid stearic, polar, şi nu reacţionează în contact cu parafina nepolară.

Pentru A. J o b şi T. M. L o w r y (1925) în mediu uscat moleculele de amoniac şi acid clorhidric nu reacţionează. Întrucît aceste molecule sînt polare, ele se aşază antiparalel:

$$\begin{array}{c|c} NH_2^- & H^+ \\ \hline H^+ & Cl^- \end{array} \tag{136}$$

În orice direcţie s-ar rupe asociaţia respectivă, rezultă numai moleculele reactante. În prezenţa apei, datorită atracţiei ionului O^{2-}, puternic încărcat, se formează hidroxidul de amoniu:

$$NH_2^- H^+ + H^+ - O^{2-} - H^+ \rightarrow HN_4^+ + HO^- \tag{137}$$

Cu acidul clorhidric, hidroxidul de amoniu se aranjează antiparalel şi prin rupere poate rezulta NH_4Cl şi H_2O:

$$\begin{array}{c|c} NH_4^+ & OH^- \\ & \\ Cl^- & H^+ \end{array} \tag{138}$$

Acestea sînt cîteva sisteme ingenioase. Trebuie demonstrată generalitatea lor.

Teoria structurală. *Teoria centrelor active.* Teoriile care iau în considerare structura profundă a catalizatorului permit explicarea specificităţii lor şi localizarea acţiunii lor specifice. Moleculele se adsorb pe muchii şi pe vîrfuri unde există atomi cu valenţe nesaturate. Aceste locuri ale suprafeţei pe care se produce reacţia se numesc centre active. Adsorbţia implică relaţii geometrice între suport şi corpul adsorbit.

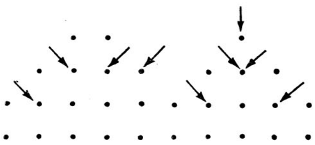


Fig. 378

Pentru o bucată de nichel (atomii = puncte) adsorbţia se va localiza în locurile indicate de săgeţi (fig. 378). Diferitele poziţii de atac ocupate nu posedă aceeaşi eficienţă a activităţii catalitice. Centrele active ocupă numai o fracţiune din suprafaţa totală a catalizatorului.

Moleculele fixate în aceste puncte, se vor orienta sub acțiunea cîmpului electrostatic al catalizatorului, care acționează asupra dipolilor naturali sau induși în moleculele absorbite. Reacția constă într-o apropiere convenabilă și o orientare (I. L a n g m u i r) a grupelor funcționale interesate în transformare. Apar fenomene de împiedicare sterică. Numai dacă condițiile geometrice sînt favorabile, catalizatorul poate accelera o reacție, care altfel ar fi lăsată la întîmplarea întîlnirii moleculelor. Acestea, chiar active, se pot întîlni fără un rezultat util. Teoria structurală este cunoscută și sub denumirea de teoria centrelor active (H. S. T a y l o r — 1925).

Teoria ansamblelor. N. K o b o z e v consideră centrul activ format dintr-un ansamblu activ 3—4 atomi, amorf și localizat pe structura în mozaic a suportului. Ansamblul activ este aranjat într-o groapă de potențial de unde nu poate ieși din cauza barierelor geometrice și energetice (fig. 379).

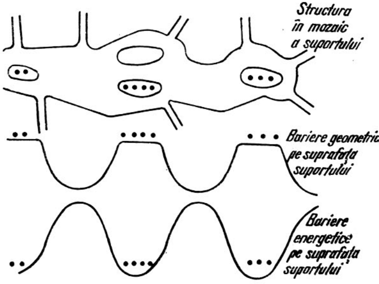


Fig. 379

Atomii de catalizator se află în gropi de potențial, iar barierele din jur, corespunzînd fisurilor, asigură o stabilitate în timp a distribuției ansamblelor.

Cu ajutorul statisticii lui S. D. P o i s s o n, N. K o b o z e v a calculat numărul de atomi de catalizator care formează ansamblul activ pentru diferite reacții. Reacțiile de oxidare a dioxidului de sulf pe catalizator de platină, reacția de oxidare a amoniacului, a hidrogenului, se produce pe centre cu un singur atom. Aceasta arată că etapa hotărîtoare pentru aceste reacții este activarea oxigenului. Sinteza amoniacului pe catalizator de fier (cu suport de alumină) se produce pe ansamble cu trei atomi.

R. N. P e a s e (1923—1925) a arătat că urme de oxid de carbon suficient pentru a acoperi cu un strat monomolecular, numai o fracțiune a unui

catalizator de cupru, inhibă complet reacţia între etilenă şi hidrogen, pe cupru. C. N. Hinshelwood (1925) a arătat că adsorbţia obişnuită este fără importanţă în acţiunea catalitică. În reducerea dioxidului de carbon cu hidrogen, pe platină la 1000°C, adsorbţia hidrogenului este foarte puternică, a dioxidului de carbon foarte slabă şi viteza de reacţie proporţională cu p_{H_2}/p_{CO_2}, ceea ce dovedeşte că dioxidul de carbon se adsoarbe numai în punctele în care are loc reacţia. Centrele care catalizează o reacţie nu sînt totdeauna cele ce catalizează o altă reacţie. Studii roentgenografice, de conductibilitate electrică, susceptibilitate magnetică caută să stabilească o corelaţie între activitatea catalitică, mecanismul chimisorbţiei, structura electronică a suprafeţei catalizatorului.

Otrăvirea catalizatorilor. Otrăvirea ireversibilă a catalizatorilor este o dovadă că suprafaţa catalizatorului solid conţine numai o mică porţiune activă. E. Turner (1824), W. Henry (1824), M. Faraday (1833) au observat că activitatea catalizatorului lui I. W. Döbereiner (platină spongioasă pentru combinarea hidrogenului cu oxigenul) este inhibată de hidrogenul sulfurat, disulfura de carbon etc. Se cunoaşte acţiunea otrăvitoare a compuşilor de arsen asupra platinei în procedeul de contact, pentru prepararea trioxidului de sulf. Catalizatorii metalici devin inactivi cînd se folosesc cantităţi infime (10^{-3} atom-g, de catalizator) de H_2S, RSH, R_2S_2, Br_2, $CHCl_3$ etc. Cînd cantitatea de otravă creşte, acţiunea catalitică scade.

Acţiunea otrăvurilor este descrisă de relaţia:

$$A = A_0 (1 - \sigma G) \tag{139}$$

unde A este activitatea catalizatorului, A_0 — activitatea iniţială, G cantitatea de otravă adsorbită şi σ porţiunea de suprafaţă ocupată. Otrăvirea schimbă activitatea şi specificitatea catalizatorului.

Teoria multipleţilor a lui A. A. Balandin. Centrele active sînt atomi sau ioni orientaţi la suprafaţa catalizatorului cu un exces de energie liberă, sînt noduri ale reţelei cristaline, cu anumite distanţe între ele, care formează un aranjament geometric bine definit.

În orice reacţii catalitice, trebuie să se ţină seama de factorii geometrici ai suprafeţei şi ai moleculelor care reacţionează. Cînd distanţa între centrele active este mare, moleculele se adsorb slab de cîte un singur centru şi se pot desorbi ca atare. Cînd există mai multe centre active (un dublet, un triplet, adică un multiplet) şi intervalele dintre ele sînt de ordinul distanţelor interatomice ale moleculelor reactante, legăturile cu catalizatorul sînt mai puternice. Final, legăturile în moleculele reactante se rup şi prin intermediul unui complex activ, se obţin produşii.

Adsorbţia etilenei pe nichelul metalic se face prin ruperea legăturii duble. Se formează legături fără modificarea unghiurilor de valenţă care corespund la distanţa de 2,48 Å existentă între atomii de nichel.

Reacţiile de hidrogenare şi dehidrogenare se fac pe metale caracterizate prin reţele cristaline cubice centrate şi hexagonale, ale căror distanţe

interatomice sînt cuprinse între 2,48 Å (Ni) şi 2,80 Å (Pd) ca : Fe, Co, Cu, Ru, Pt, Ir şi Os (fig. 380).

Activitatea catalitică este funcţie de distanţa interatomică. Rhodiul ($d = 3{,}75$ Å) are o activitate catalitică maximă.

Teoria multipleţilor consideră că are loc deformarea moleculelor şi redistribuirea legăturilor chimice sub influenţa centrelor active.

Se consideră o reacţie între moleculele **AB** şi **CD** care conduce la moleculele **AD** şi **BC**. Dacă reacţia se desfăşoară în prezenţa unui dublet (două puncte) ea se poate reprezenta schematic :

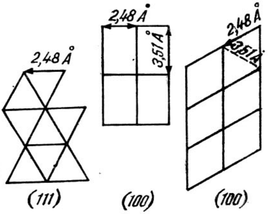
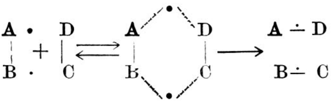


Fig. 380



(140)

Moleculele **AB** şi **CD** se adsorb pe dublet, formează un complex intermediar, în care legăturile iniţiale slăbesc şi apar noi legături.

Descompunerea catalitică a eterului etilic se explică printr-un mecanism de triplet, a acetatului de etil printr-un mecanism de cuadruplet, dehidrogenarea ciclohexanului printr-un mecanism de sextet etc.

S-au observat cazuri în care aşezarea atomilor corespunde cerinţelor teoriei multipleţilor fără ca substanţele respective să posede acţiune catalitică.

În conexiune cu teoria multipleţilor, A. A. B a l a n d i n ia în considerare factorul energetic. Pentru procesul :

$$AB + CD \rightleftarrows AD + CB \tag{141}$$

care reprezintă reacţia a patru atomi în prezenţa unui dublet, desfăşurîndu-se în prezenţa catalizatorului K, se pot scrie energiile de adsorbţie E_1, şi desorbţie E_2 care rezultă din ruperea legăturilor **A**—B şi D—C şi formarea legăturilor **A—K**, B—**K**, D—**K** şi C—**K** la chimisorbţie şi din formarea legăturilor **A—D** şi B—C şi ruperea legăturilor **A**—K, B—K, C—K şi D—K la desorbţie :

$$E_1 = -Q_{AB} - (Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \tag{142}$$

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q \tag{143}$$

unde s-a notat cu q suma energiilor de adsorbţie egală cu a celor de desorbţie dacă procesul este adiabatic.

Cataliza se desfăşoară în condiţii optime cînd $E_1 = E_2$, de unde rezultă valoarea lui q optim:

$$q_0 = \frac{1}{2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}) = \frac{s}{2} \tag{144}$$

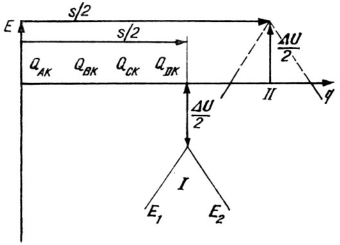


Fig. 381

În această relaţie s-a notat cu s suma energiilor legăturilor rupte şi a celor formate.

Căldura de reacţie este:

$$-\Delta U = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_{DC} = E_1 + E_2 \tag{145}$$

Energia de activare optimă E se poate scrie:

$$E = -E_1 = -E_2 = \frac{\Delta U}{2} \tag{146}$$

Combinînd relaţiile (142) şi (143) cu (144) şi (145) se obţine:

$$E_1 = -\frac{\Delta U}{2} - \frac{s}{2} + q \tag{147}$$

$$E_2 = -\frac{\Delta U}{2} + \frac{s}{2} - q \tag{148}$$

Luînd ca abscisă pe q şi pe E_1 şi E_2 ca ordonată, se obţin pentru o reacţie dată (ΔU şi s constante) curbe de tip vulcan cu o înclinare de $\pm 45°$ (fig. 381). Coordonatele vîrfurilor au valorile $E_0 = \frac{\Delta U}{2}$ şi $q_0 = \frac{s}{2}\cdot$ Reacţiile endoterme (curba *I*) au punctul de intersecţie dedesubtul axei, pe cînd cele exoterme (curba *II*) au maximul deasupra axei. Catalizatorul cel mai bun pentru reacţiile endoterme este cel pentru care $q_0 = \frac{s}{2}\cdot$ Catalizatorul optim pentru reacţiile exoterme este cel pentru care q se situează între punctele în care E_1 şi E_2 taie axa q. Valoarea lui $\Delta U/2$ caracterizează uşurinţa cu care se desfăşoară procesul catalitic.

O. Beeck, A. E. Smith şi A. Wheeler (1940), utilizînd depozite orientate obţinute prin pulverizare catodică în vid sau azot, au precizat ideile lui A. A. Balandin.

Teoria electronică. Fondatorul teoriei electronice a catalizei este L. Pissarjewsky (1916). Această teorie a fost dezvoltată pe o bază

modernă (după 1948) de: T h. W o l k e n s t e i n, S. S. R o g h i n s k y, M. B o u d a r t, W e i t z, A i g r a i n, G e r m a i n, K. H a u f f e etc.

Teoria electronică a catalizei are la bază teoria modernă a legăturii chimice și a stării solide. Ea se ocupă de catalizatorii semiconductori, dar concepțiile sale sînt valabile și pentru dielectrici și mai puțin valabile pentru metale. Catalizatorii solizi pot fi conductori, izolatori și semiconductori.

Reprezentînd energia potențială pe ordonată, pentru niște atomi izolați și pe abscisă distanța dintre atomi, curbele de energie potențială au aspectul unor puțuri care reflectă forțele de atracție puternice cu care electronii sînt atrași de nucleu. Ei sînt reținuți în aceste gropi de potențial, în care oscilează cu anumite energii (v. fig. 160).

Într-un cristal, aceste gropi de potențial nu sînt izolate și nici nivelele de energie din atomii izolați nu mai sînt nete. Se transformă în niște benzi de energie. Există benzi de energie peste vîrful barierelor de potențial în care electronii se pot mișca (v. fig. 160).

În cristal, un orbital atomic dă naștere unei benzi de energie. Benzile se ocupă cu electroni conform principiului lui Pauli. Benzile de energie se lărgesc și se suprapun între ele. În cazul cristalului de nichel banda ce provine din orbitalul 3d se suprapune cu 4s (fig. 382).

Diagrama sistemului de benzi într-un izolator (v. fig. 201) conține toate benzile permise sub nivelul E. F e r m i (F) ocupate, pe cînd un conductor le are parțial ocupate.

Semiconductorii se numesc intrinseci, cînd distanța dintre banda de valență (*B. V.*) ocupată și cea de conducție (*B. C.*) liberă este mică și electronii pot trece direct la o mică excitare (v. fig. 202, *a*). Acești semiconductori sînt substanțe pure.

Semiconductorii se numesc extrinseci cînd între banda de valență și cea de conducție există nivele adiționale în banda interzisă, nivele libere, goluri electronice (v. fig. 202, *b*) ce pot fi ocupate excitînd electroni din banda de valență (semiconductori de tip p).

Mai există semiconductori de tip n care conțin în banda interzisă nivele adiționale ocupate cu electroni ce pot fi excitați în banda de conducție (v. fig. 202, *c*).

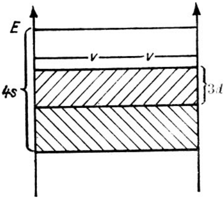


Fig. 382

Pentru semiconductorii de tip p, crescînd temperatura se excită electronii din banda de valență în cea adițională (acceptoare) rămîn goluri electronice în banda de valență care sub influența cîmpului exterior se deplasează (conductibilitatea tip p, prin goluri sau anormală).

Cînd există electroni în nivelele adiționale (v. fig. 202, *c*) prin ridicarea temperaturii, printr-o excitare, aceste nivele cedează (donor) electroni

benzii de conducție, în care ei se deplasează sub acțiunea unui cîmp (conductibilitate normală, de tip *n*, prin electroni).

În teoria electronică se admite că adsorbantul funcționează ca o impuritate superficială care contribuie la proprietățile electrice ca și impuritățile din interiorul rețelei. Prin urmare, mersul adsorbției poate fi urmărit măsurînd conductibilitatea semiconductorului.

Formarea nivelelor adiționale. Aceste nivele sînt donoare de electroni către banda de conducție și acceptoare de electroni din banda de valență.

Nivelele adiționale apar în rețelele defecte. Defectele rețelelor se datoresc unui exces dintr-un component (defecte de impurități).

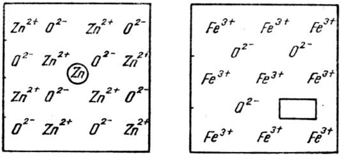


Fig. 383

Într-un semiconductor de tip *n* (BeO, TiO_2, SnO_2, $ZnFe_2O_4$, Al_2O_3, PtO, CdS, etc.) sau prin „exces", defectele donoare apar printr-un cation interstițial, străin sau propriu sau prin absența unui anion de rețea (figura 383).

În oxidul de zinc ZnO excesul de metal provine dintr-un cation interstițial plus electroni, pe cînd în cazul Fe_2O_3, excesul de metal provine dintr-o lipsă de anioni plus electroni.

Defectele se formează prin reducere:

$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O \tag{149}$$

sau prin disociere termică:

$$ZnO \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,e + 1/2\,O_2 \tag{150}$$

Aceștia se mai numesc catalizatori de reducere. Adăugînd cationi de valență, superioară sau inferioară, acestui tip de catalizator, se obține o creștere sau o micșorare a conductibilității semiconductorului, fiindcă un cation cu valență mai mare necesită o compensare prin reducerea unui număr echivalent de cationi, pe cînd introducerea unui cation străin, de valență inferioară, trebuie compensată prin oxidarea unui număr echivalent de cationi ai semiconductorului. Substituirea unui ion Zn^{2+} cu un ion Al^{3+} este echivalentă cu necesitatea de a dispărea o sarcină pozitivă, ceea ce înseamnă a introduce un electron în rețeaua oxidului de zinc, deci conductibilitatea crește.

Semiconductorii de tip *p* sau prin „deficit" posedă defecte acceptoare datorite absenţei unui cation propriu. Termenul se referă la deficitul de metal în raport cu compoziţia stoechiometrică.

Conductibilitatea semiconductorilor de tip *p* se datoreşte deplasării golurilor în banda de valenţă care se comportă ca o sarcină pozitivă. Din

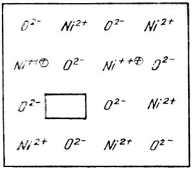


Fig. 384

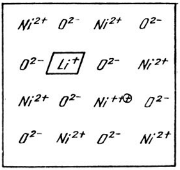


Fig. 385

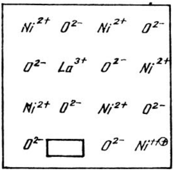


Fig. 386

această categorie fac parte: NiO, Cu_2O, FeO, SnS, WO_2, VS, $MgFe_2O_4$, $MnSiO_3$ etc.

În oxidul de nichel NiO, oxigenul este în exces însă atomii săi nu se pot deplasa. Trebuie admis că unele noduri de Ni^{2+} sînt vacante şi pentru a restabili neutralitatea, unii atomi de nichel sînt trivalenţi (fig. 384)

$$2Ni^{2+} + 2O^{2-} + 1/2\ O_2 \rightleftarrows 2Ni^{3+} + 3O^{2-} \tag{151}$$

Aceşti semiconductori se numesc de oxidare. Pentru semiconductorii de tip *p*, adiţia cationilor cu valenţe inferioare sau superioare conduce la o creştere sau o scădere a conductibilităţii.

Adăugînd Li_2O la oxidul de nichel NiO pentru fiecare ion Li^+ care substituie un ion Ni^{2+} trebuie să apară un ion Ni^{3+}, adică un nivel acceptor localizat, ceea ce măreşte conductibilitatea (fig. 385).

$$2\ Ni^{2+} + Li_2O + 3/2\ O_2 \rightarrow 2\ Ni^{3+} + 2\ Li^+ + 4O^{2-} \tag{152}$$

Adăugînd La_2O_3 la oxidul de nichel NiO pentru fiecare ion La^{3+} substituit, dispare o sarcină electrică pozitivă (fig. 386). Electronul care trebuie să dispară consumă un gol şi se observă o micşorare a conductibilităţii:

$$3O^{2-} + 2Ni^{2+} + La_2O_3 \rightarrow 2Ni^{3+} + 2La^{3+} + 5O^{2-} + 1/2O_2 \tag{153}$$

Tipuri de legături în procesul chimisorbţiei. Electronii de la suprafaţa reţelei cristaline participă la procesul chimic. Particula chimisorbită are rolul unui centru de localizare a unui electron liber al reţelei (acceptor), sau rolul unui centru de localizare a unui gol (donor) sau în acelaşi timp acceptor şi donor.

Chimisorbţia este slabă cînd particula C chimisorbită rămîne neutră, legătura nu se realizează prin electroni liberi sau gol (notaţia C L unde L înseamnă reţeaua). Chimisorbţia puternică este cea realizată printr-un electron sau un gol liber al reţelei.

Se distinge legătura puternică „*n*“ sau acceptoare realizată printr-un

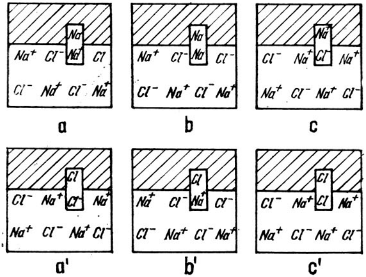


Fig. 387

electron liber al reţelei ce participă la legătură (notaţie CeL unde e este electronul liber) şi legătura puternică „*p*“ unde golul liber este captat de particulă şi participă la legătură (notaţie CpL).

Un electron liber într-un cristal de tip MR constituit din ioni monovalenţi, înseamnă un atom neutru M ce se deplasează de-a lungul ionilor M^+ din reţea. Prezenţa unui gol înseamnă un atom R neutru care migrează de-a lungul ionilor R^-.

O legătură slabă a atomului sodiu cu reţeaua (G r i m l e y) realizată prin electronul de valenţă al atomului sodiu antrenat spre reţea este reprezentată în fig. 387, *a*. Deci, norul de electroni al atomului de sodiu este atras spre reţea. Este o legătură de un electron analogă celei existente în molecula ion Na_2^+. Chimisorbţia slabă a unui atom de clor, care se realizează printr-un electron al reţelei antrenat pe clorul adsorbit sau altfel spus printr-un gol al clorului adsorbit antrenat spre reţea este redată în fig. 387, *a′*. Este o legătură analogă celei existente în molecula ion Cl_2^-. O legătură acceptoare puternică prin captarea unui electron al atomului sodiu şi transformarea ionului Na^+, centrul de adsorbţie în atom se observă din fig. 387, *b*. Electronul transferat migrează în reţea. Legătura este analogă celor ce apar în moleculele sodiu sau hidrogen. Aceasta este o legătură tipic homeopolară de doi electroni cu un electron al atomului de sodiu adsorbit şi un electron de valenţă al reţelei. Fig. 387, *c* corespunde unei legături donoare puternice a unui atom de sodiu care se ionizează sau cedează electronul său, sau atomul de sodiu captează un gol. Legătura aceasta este pur ionică ; se obţine aproape o „moleculă“ NaCl. Fig. 387, *b′*,

reprezintă o legătură acceptoare puternică ca urmare a antrenării unui electron liber. Se obţine o „cvasimoleculă" NaCl cu legătură ionică. O legătură donoare puternică formată prin antrenarea unui gol este reprezentată în fig. 387, *c'*. Se obţine o cvasimoleculă Cl_2 cu o legătură tipic homeopolară.

Legătura de un electron. Se presupune un catalizator ionic MR format din ioni monovalenţi M^+ şi R^- pe care s-a adsorbit un atom electropozitiv monovalent. Într-un model liniar, cristalul formează un lanţ şi atomul adsorbit se găseşte în *C* (fig. 388). Electronul de valenţă al atomului C se găseşte în cîmpul ionului C^+ şi în cîmpul tuturor ionilor pozitivi şi negativi ai reţelei. Acest electron formează o legătură între atom şi reţea.

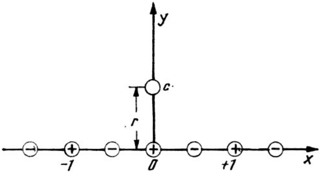


Fig. 388

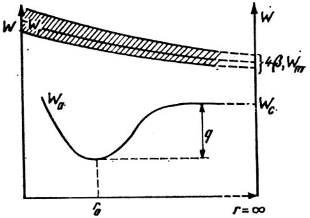


Fig. 389

Funcţia de undă care reprezintă comportarea acestui electron este $\psi(x, y, z, r)$, în care intră distanţa *r* între atomul C şi catalizator ca parametru. Se scrie ecuaţia lui E. Schrödinger :

$$\mathcal{H}\psi = W\psi \tag{154}$$

în care operatorul Hamiltonian are forma

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} + E_{pot}(x, y, z) + E_{pot,c}(x, y, z, r) + E_{pot,int}(r) \tag{155}$$

unde E_{pot} este energia potenţială a electronului în cîmpul tuturor ionilor reţelei, $E_{pot,c}$ energia potenţială a electronului în cîmpul ionului C^+ şi $E_{pot,int}$ energia de interacţie a ionului C^+ cu ionii reţelei. Valoarea proprie a operatorului $\mathcal{H}$ care reprezintă energia totală, este funcţie de distanţă $W = W(r)$. Pentru $r = \infty$ există două soluţii : una cu $W_0 = W_c$ cînd electronul se găseşte pe atomul izolat şi alta :

$$W_1 = W_M + \alpha + 2\beta \cos\lambda \tag{156}$$

pentru cazul în care atomul C este complet ionizat şi electronul aparţine reţelei (W_C sau W_M este energia electronului în atomul izolat, λ un parametru real, α şi β integralele lui E. B l o c h) (fig. 389). Energia constă

dintr-un nivel discret pentru prima soluţie W_C şi o bandă de conducţie W_1 de lăţime 4β pentru a doua soluţie. Se observă că adsorbţia nu afectează stările excitate ale sistemului. Pentru starea cea mai joasă a curbei W_0, electronul este pus în comun între atomul C şi reţea. Antrenarea electronului în reţea depinde de diferenţa potenţialelor de ionizare ale atomului C notat I_C, şi ale atomului M notat, I_M. Cînd I_C este mic în raport cu I_M electronul atomului C este puternic antrenat în reţea.

În cazul legăturilor slabe, banda de conducţie din fig. 389 prezintă un minim slab. Atomul C chimisorbit printr-o legătură slabă are rolul unei capcane pentru electronul reţelei.

Legătura de doi electroni. Se consideră că se formează o legătură acceptoare puternică în care un electron liber din reţea (1) formează o legătură cu electronul (2) al atomului C din fig. 389. Se scrie ecuaţia lui E. Schrödinger:

$$\mathcal{H}\psi = W\psi \tag{157}$$

în care Hamiltonianul are forma:

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\Delta_1 + \Delta_2) + E_{pot}(1) + E_{pot}(2) + E_{pot.c}(1) + E_{pot.c}(2) + E_{pot}(1,2) + E_{pot\ int} \tag{158}$$

unde (1) şi (2) se referă la coordonatele celor doi electroni. Pentru $r = 0$

$$E_{pot}(2) = E_{pot,c}(1) = E_{pot}(1,2) = E_{pot,int} = 0, \text{ se obţine:}$$

$$W = W_C = W_M + \alpha + 2\beta\cos\lambda \tag{159}$$

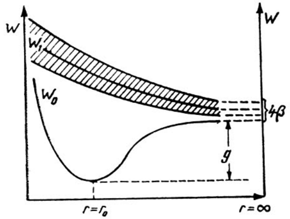


Fig. 390

În acest caz electronul (1) aparţine reţelei, deci oricărui ion (fig. 390). Graficul conţine o bandă de conducţie care creşte monoton cînd r scade. Din limita inferioară se detaşează un nivel discret cu un minim pentru $r = r_0$.

Adsorbţia atomului C are loc în starea ce corespunde nivelului W_0. Electronul reţelei este localizat pe nivelul $g = 0$ cînd se poate scrie relaţia:

$$W_0 = W_C + W_M + \frac{C + A}{1 + S^2} \tag{160}$$

unde S este integrala de neortogonalitate, C integrala coulombiană şi A de schimb. Atomul C şi reţeaua se leagă prin forţe de schimb.

Cînd atomul C se apropie de reţea, electronul reţelei se apropie de C legîndu-se prin forţe de schimb ieşind din banda de conducţie. Cînd atomul

C se depărtează de rețea, electronul ce provine din rețea este restituit benzii de conducție și este din ce în ce mai delocalizat.

Electronul rețelei are rol de centru de adsorbție. Un electron liber în rețea înseamnă un atom M neutru; rezultă că M este centru de adsorbție.

R o l u l e l e c t r o n i l o r l i b e r i ș i a l g o l u r i l o r î n r e ț e a u a c r i s t a l i n ă. Electronii și golurile libere ale unei rețele cristaline funcționează ca valențe libere capabile de a rupe legăturile particulelor chimisorbite.

În cristalul de germaniu, atomul se leagă cu patru valențe dielectronice de vecini. Electronii de valență provin unul de la un atom și celălalt de la al doilea atom. Cristalul nu este conductor. Prezența în cristal a unui electron sau gol liber înseamnă un ion Ge^- sau Ge^+. Deci un electron sau un gol înseamnă o valență nesaturată.

Într-un cristal ionic ca de pildă Cu_2O, un electron liber înseamnă un atom Cu și un gol liber un ion Cu^{2+} care se deplasează prin cristal. Electronul este echivalent cu o valență liberă pozitivă, iar un gol cu o valență liberă negativă, ambele nesaturate. Rolul electronului și al golului liber îl pot avea și atomi sau ioni excitați (I. I. F r e n k e l).

Valențele libere ale catalizatorilor au următoarele proprietăți: se formează și dispar avînd o viață medie, nu sînt localizate, concentrația de echilibru a lor depinde de temperatură, impurități, iluminare etc. Aceste valențe se schimbă între suprafață și interior și se pot asocia deplasîndu-se împreună. Valențe perechi de semn opus legate coulombian se numesc *exciton Mott*. O pereche de valențe de același semn legate prin interacțiune de schimb se numește *dublon*.

R e a c t i v i t a t e a p a r t i c u l e l o r c h i m i s o r b i t e. Chimisorbția slabă se realizează fără participarea valențelor libere, cea puternică cu participarea lor. Chimisorbția puternică este acceptoare (pozitivă) cînd se realizează cu un electron liber și donoare cînd se realizează cu un gol liber (negativă). Particulele chimisorbite se pot găsi pe suprafață ca un radical sau radical-ion. Altele formează cu suprafața un sistem ale cărei valențe sînt saturate. Chimisorbția radicalică prezintă o mare reactivitate.

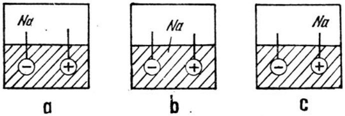


Fig. 391

Formele de chimisorbție (fig. 391) se deosebesc prin tipul de legătură și prin reactivitatea lor. În cazul unei legături slabe electronul de valență al sodiului rămîne necuplat, valența lui liberă nesaturată (formă radicalică de chimisorbție — fig. 391, *a*). Dacă legătura este puternică *n* sau *p*,

un electron liber al rețelei se localizează și se cuplează cu cel al atomului de sodiu sau un gol liber se comportă la fel. Se formează respectiv o legătură homeopolară și ionică (chimisorbție cu valențe saturate, figura 391, *b*, *c*). Fig. 392, *a*, *b* reprezintă chimisorbția printr-o legătură slabă

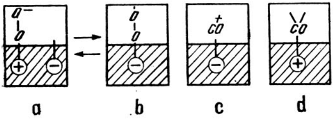


Fig. 392

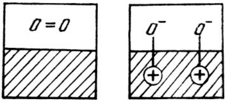


Fig. 393

și una acceptoare puternică a moleculei de oxigen. În primul caz valențele sînt saturate, în al doilea apare un radical-ion. Chimisorbția oxidului de carbon, printr-o legătură slabă și una puternică donoare se vede în fig. 393, *c*, *d*. Chimisorbția poate avea loc și pe un exciton virtual Mott (care se naște în cursul adsorbției).

Adsorbția unei molecule AB pe suprafața L, urmată de ruperea moleculei și eliberarea atomului A în faza gazoasă sau legarea lui printr-o legătură slabă se poate nota :

$$AB + eL \rightarrow ABeL \rightarrow A + BeL \qquad (161)$$

unde eL este un electron liber. Complexul ABeL cu o energie de activare se descompune. Electronul rețelei rupe legătura AB și se saturează. Cristalul funcționează ca un radical liber L, deci :

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A} + BL \text{ sau } AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A}L + BL \qquad (162)$$

unde $\dot{A}$ reprezintă radicalul A în fază gazoasă, $\dot{A}L$ atomul A legat de suprafață prin legătură slabă și BL atomul B legat de suprafață prin legătură puternică.

În cazul adsorbției unei molecule cu dublă legătură (O_2) chimisorbția este slabă. Molecula primește doi electroni de la rețea în care se nasc două goluri localizate, atomii de oxigen rămîn legați de suprafață prin legături slabe (fig. 393). Aceștia au o reactivitate nulă din cauza chimisorbției cu valențe saturate. Reactivitatea apare numai ca urmare a delocalizării golului sau a localizării electronului liber care se recombină cu golul și reface forma radicalică de chimisorbție.

Banda de conducție *BC* (fig. 394) este separată de cea de valență *BV* printr-o regiune interzisă de lărgime *U*. Particula străină cu afinitate pentru un electron liber este reprezentată printr-un nivel local acceptor *A* iar cea cu afinitate pentru un gol liber printr-un nivel local donor, *D*.

Poziția nivelelor *A* și *D* în banda interzisă depinde de natura rețelei și a particulelor C adsorbite. Pentru semiconductori la temperaturi joase

pot avea loc tranziții termice între banda de conducție și valență, precum și între nivelele locale. Un electron poate trece în banda de conducție de pe un nivel acceptor *A* sau de pe un nivel donor *D*.

Apariția unui electron pe nivelul *A* înseamnă tranziția particulei

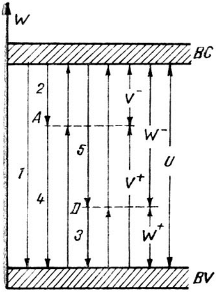


Fig. 394

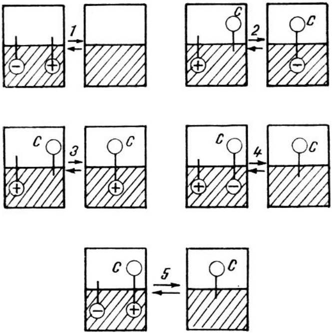


Fig. 395

chimisorbite C din starea de legătură slabă în cea de legătură puternică cu suprafața. Aceasta se realizează prin căderea unui electron liber din banda de conducție *BC* pe nivelul *A* sau prin transmiterea pe nivelul *A* a unui electron din banda de valență *BV*. Plecarea unui electron de pe nivelul *D* reprezintă o tranziție a particulei adsorbite C de la starea de legătură slabă la cea donoare puternică cu suprafața și se realizează prin recombinarea electronului din D cu un gol transferat din banda de valență *BV* sau prin transferul acestui electron în banda de conducție *BC*.

Tranzițiile de electroni între diferite forme de chimisorbție se pot reprezenta fie prin diagramele din fig. 395, fie prin ecuațiile:

$$eL + pL \rightleftarrows L \qquad U \tag{163}$$

$$CL + eL \rightleftarrows CeL \qquad V^- \tag{164}$$

$$CL + pL \rightleftarrows CpL \qquad W^+ \tag{165}$$

$$CeL + pL \rightleftarrows CL \qquad V^+ \tag{166}$$

$$CpL + eL \rightleftarrows CL \qquad W^- \tag{167}$$

Recombinarea unui electron cu un gol, adică anihilarea a două valențe libere de semn opus este reprezentată de relația (163). Relația inversă

reprezintă formarea în cristal a unei perechi. Relaţiile (164), (165), (166), (167) reprezintă tranziţia particulei chimisorbite din starea de legătură slabă la cea puternică şi invers. Variaţiile de energie notate în ultima coloană a relaţiilor precedente sînt de acelaşi ordin ca energia de adsorbţie.

Trecerea de la o legătură slabă la una puternică este redată de ecuaţiile (164) şi (165) care reprezintă dispariţia unei valenţe libere a catalizatorului. Această întărire a legăturii are loc cu o scădere a energiei

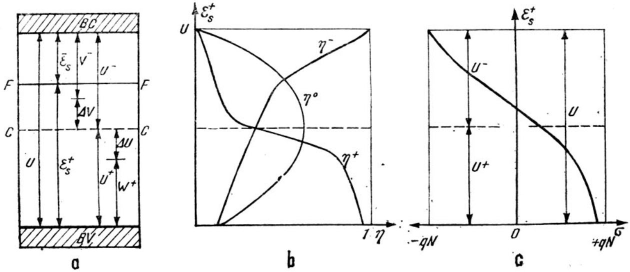


Fig. 396

de excitare a sistemului. Întărirea legăturii poate fi însoţită şi de naşterea unei valenţe libere conform ecuaţiilor (166), (167). În acest caz este necesar să se dea sistemului energie de excitare.

Particulele chimisorbite în număr total N pot fi, o fracţiune în stare de legătură slabă ($\eta^0 = N^0/N$), o fracţiune în stare de legătură acceptoare puternică ($\eta^- = N^-/N$) şi o fracţiune în stare de legătură donoare puternică ($\eta^+ = N^+/N$) cu suprafaţa ($\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1$). Aceste fracţiuni definesc probabilitatea ca particulele să se găsească în una din stări şi totodată viaţa medie a particulei chimisorbite în starea respectivă. După statistica E. Fermi se poate scrie:

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon_s^+ - W^+)/kT\right]} \tag{168}$$

$$\frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon_s^- - V^-)/kT\right]} \tag{169}$$

unde ε_s^- şi ε_s^+ sînt distanţele nivelului E. Fermi FF (nivelul potenţialului electrochimic) la banda de conducţie BC şi banda de valenţă BV respectiv (fig. 396, *a*).

Valorile η^0, η^-, η^+ sînt date de următoarele expresii:

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + 2\exp(-\Delta U/kT)\cos h\left[(\varepsilon_s^+ - U^+)/kT\right]} \tag{170}$$

$$\eta^- = \frac{\exp\ [-(\Delta U/kT) + (\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]}{1 + 2\ \exp\ (-\Delta U/kT)\cos\ h\,[(\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]} \tag{171}$$

$$\eta^+ = \frac{\exp\ [(-\Delta U/kT) - (\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]}{1 + 2\ \exp\,(-\Delta U/kT)\ \cos\ h\ [(\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]} \tag{172}$$

Cînd nivelul E. Fermi FF se apropie de banda de conducţie *BC*, atunci η^- creşte, η^+ scade şi η^0 trece printr-un maxim. Dacă nivelul E. Fermi FF este mult deasupra nivelului CC al particulei chimisorbite atunci $\varepsilon_s^+ - U^+ \gg kT$ şi $\eta^- \gg \eta^+$ deci toate particulele au rol de acceptor. Dacă nivelul E. Fermi este sub nivelul CC astfel ca $\varepsilon_s^- - U^+ \gg kT$ se obţine $\eta^+ > \eta^-$ toate particulele chimisorbite au rol de donori (fig. 396, *b.c*).

Deci, poziţia nivelului E. Fermi defineşte proporţia diferitelor forme de chimisorbţie pe suprafaţă şi deci reactivitatea. Numărul total N de molecule adsorbite pe unitatea de suprafaţă în condiţii de echilibru cu faza gazoasă (la presiunea P şi temperatura T) depinde de poziţia nivelului E. Fermi.

În cazul chimisorbţiei puternice are loc încărcarea suprafeţei cu sarcini electrice pozitive dacă $\varepsilon_s^+ < U^+$ şi negative cînd $\varepsilon_s^+ > U^+$ (fig. 396, *a* şi *c*) unde q este sarcina electronului şi σ densitatea de sarcini.

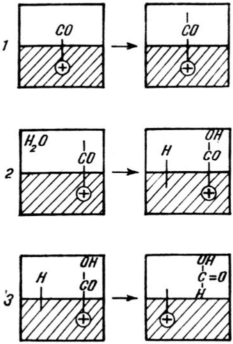


Fig. 397

Activitatea catalitică a semiconductorilor. Catalizatorul are rolul unui rezervor de valenţe libere (electroni şi goluri) care vin din interiorul semiconductorului la suprafaţă şi determină orientarea procesului catalitic.

Cînd concentraţia radicalilor şi a radicalilor-ioni la suprafaţa catalizatorului devine suficientă, mecanismul radicalic al catalizei eterogene are un rol determinant.

P r e p a r a r e a a c i d u l u i f o r m i c d i n o x i d d e c a r b o n şi a p ă . Creşterea numărului legăturilor simple nu se face prin deschiderea unei legături duble ci prin schimbul numărului de valenţe ale unui atom al sistemului. Reacţia de preparare a acidului formic :

$$CO + H_2O = HCOOH \tag{173}$$

care are loc pe suprafaţa unor catalizatori de $CuCl_2$, CuI_2, poate fi reprezentată prin schema din fig. 397 şi prin reacţiile :

$$CO + \dot{p}L \rightarrow C\dot{O}pL \tag{174}$$

$$\dot{C}OpL + H_2O \rightarrow COOHpL + \dot{H}L \qquad (175)$$

$$COOHpL + \dot{H}L \rightarrow HCOOH + \dot{p}L \qquad (176)$$

Simbolul L, ėL, $\dot{p}$L reprezintă rețeaua, valența liberă pozitivă (electroni liberi) și valența liberă negativă (gol liber), ȦL reprezintă atomul sau radicalul legat de suprafață printr-o legătură slabă și AeL sau ApL reprezintă atomul sau radicalul legat de suprafață prin legătură puternică.

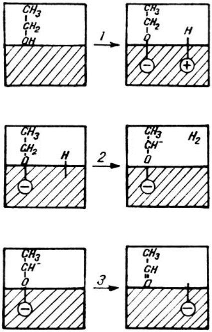


Fig. 398

D e h i d r o g e n a r e a a l c o o l u l u i e t i l i c. Reacția de dehidrogenare a alcoolului etilic are loc după mecanismul indicat de fig. 398 și reacțiile următoare:

$$C_2H_5OH + L \rightleftarrows C_2H_5OeL + \dot{H}L \qquad (177)$$

$$C_2H_5OeL + \dot{H}L \rightleftarrows \dot{C}_2H_4OeL + H_2 \qquad (178)$$

$$\dot{C}_2H_{-4}OeL \rightleftarrows C_2H_4O + eL \qquad (179)$$

Se admite că reacția se petrece în trei stadii: adsorbția alcoolului, reacția de suprafață și desorbția produșilor. Alcoolul etilic se poate dehidrogena sau deshidrata după cum primul stadiu este ruperea legăturii O—H sau C—OH, ceea ce depinde de catalizator sau în prezența aceluiași catalizator de nivelul E. F e r m i.

Neglijînd adsorbția și desorbția, admițînd o acoperire slabă a suprafeței și notînd: $A = CH_3CHO$, $= CH_3CH_2O$ se obține în cazul dehidrogenării, pentru concentrații superficiale staționare:

$$\frac{dN_R}{dt} = \alpha P - \beta_1 N_R^- N_H^+ - \gamma_1 N_R^- N_H^0 \qquad (180)$$

și

$$\frac{dN_A}{dt} = \gamma_1 N_R^- N_H^0 - \delta_1 N_A^0 \qquad (181)$$

La echilibru, adică pentru:

$$\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_A}{dt} = 0 \qquad (182)$$

se obține:

$$\alpha P = \beta_1 N_R^- N_H^+ + \gamma_1 N_R^- N_H^0 \qquad (183)$$

și

$$\gamma_1 N_R^- N_H^0 = \delta_1 N_A^0 = v_A \qquad (184)$$

unde v_A este viteza de apariţie a acetaldehidei în faza gazoasă şi P este presiunea alcoolului. Termenii N_R, N_H, N_A, reprezintă concentraţiile superficiale din particulele corespunzătoare. Indicii superiori indică tipul de legătură între particula chimisorbită şi suprafaţă (v.p. 1405) şi coeficienţii α,β, γ,δ au o semnificaţie precisă. Din relaţia (184) se obţine:

$$v_A = \frac{\alpha\gamma_1 \eta_H^0 P}{\beta_1 \eta_H^+} \tag{185}$$

dacă $\gamma_1 N_R^- N_H^0 \ll \beta_1 N_R^- N_H^+$ adică dacă: $\frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} \ll \frac{\beta_1}{\gamma_1}$ (186)

$$\text{şi } v_A = \alpha P \tag{187}$$

dacă $\gamma_1 N_R^- N_H^0 \gg \beta_1 N_R^- N_H^0$ adică: $\frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} \gg \frac{\beta_1}{\gamma_1}$ (188)

Folosind expresiile pentru η°, η^-, η^+ şi ţinînd seama de fig. 396, *a* se obţine:

$$\frac{\eta^0}{\eta^+} = \exp\ [(\varepsilon_s^+ - W_H^+)/kT] \tag{189}$$

cu care relaţia (185), devine:

$$v_A = \left(\alpha\ \frac{\gamma_1}{\beta_1}\right) \exp\ [(\varepsilon_s^+ - W_H^+)/kT]\ P = K_0' P e^{-(E' - \varepsilon_s^+)/kT} \tag{190}$$

unde E' reprezintă energia de activare a reacţiei şi $K_0' = \frac{\alpha\gamma_1}{\beta_1}$. Nivelul E. Fermi ε_s^+ figurează în expresia energiei de activare. Se poate arăta că pe măsură ce nivelul E. Fermi se apropie de banda de conducţie *BC*, dehidrogenarea se accelerează (v_A creşte) şi deshidratarea se încetineşte. Totul se petrece invers cînd nivelul E. Fermi se apropie de banda de valenţă *BV*. O impuritate acceptoare care scade nivelul E. Fermi favorizează dehidrogenare.

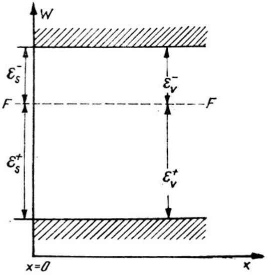


Fig. 399

Reacţiile care se desfăşoară cînd nivelul E. Fermi este înalt sînt accelerate prin electroni şi se numesc acceptoare sau de clasă *n*. Cele a căror viteză este mai mare cînd nivelul E. Fermi este scăzut, sînt accelerate prin goluri se numesc şi donoare sau de clasă *p*. Dehidrogenarea este de clasă acceptoare şi deshidratarea donoare.

Proprietățile catalitice sînt determinate de poziția nivelului E. Fermi, adică de valorile lui ε_s^- sau ε_s^+ (fig. 399). Distanțele nivelului E. Fermi la banda de valență BV (ε_s^+) și la banda de conducție BC (ε_s^-) depind de coordonata x care crește de la suprafața cristalului spre interior. Nivelul E. Fermi la suprafața cristalului (ε_s^-, ε_s^+) care determină proprietățile catalitice și chimisorbția de suprafață depind de cantitățile ε_v^+ sau ε_v^- care depind de natura cristalului și de proprietățile sale interne. Mai general $\varepsilon_s^+ = f(P, T, \varepsilon_v^+)$. Cînd nivelul E. Fermi intern ε_v^+ variază crescînd sau scăzînd, de pildă, adăugînd o impuritate de un fel sau altul și ε_s^+ crește sau scade în același sens. Cînd ε_v^+ nu influențează pe ε_s^+ suprafața se numește cvasi-izolată; introducerea impurităților nu afectează proprietățile catalitice care depind numai de suprafață.

O mică cantitate de material care poate fi un catalizator slab sau chiar fără proprietăți catalitice poate mări considerabil activitatea unui catalizator. O astfel de substanță se numește promotor.

În teoria electronică se discută accelerarea sau încetinirea unei reacții pe baza impurităților introduse în cristal. Impuritățile deplasează nivelul E. Fermi și reglează concentrația gazului de electroni sau a golurilor la suprafața semiconductorului și deci viteza de reacție. Impuritatea poate consta dintr-o lacună în rețea, din atomi străini sau proprii ai rețelei plasați între interstiții sau la suprafața cristalului, defecte stoechiometrice, particule chimisorbite ce nu iau parte la reacție, cele ce reacționează, produșii de reacție și în sfîrșit chiar gazele din atmosfera în care a stat catalizatorul. Impuritățile sînt acceptoare și donoare. Ele au rol de capcană pentru electroni și goluri libere. Caracterul donor sau acceptor depinde de natura sa chimică și de modul încorporării în rețea (încorporare sau substituție).

Impuritățile acționează asupra nivelului E. Fermi. Impurificarea acceptoare deplasează în jos nivelul E. Fermi, cea donoare în sus. O impuritate superficială acționează asupra distanței nivelului E. Fermi la banda de valență ε_s^+ lăsînd nivelul E. Fermi intern ε_v^+ neschimbat. Viteza de reacție pentru o acoperire dată a suprafeței, depinde de temperatura T și de ε_s^+;

$$v = v(T, \varepsilon_s^+) : \varepsilon_s^+ = f(P, T, \varepsilon_v^+) \tag{191}$$

Pentru o reacție de clasă acceptoare $\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+} > 0$ și de clasă donoare $\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+} < 0$.

Într-un mod mai riguros se numește promotor o substanță pentru care:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \left(\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial x}\right) > 0 \tag{192}$$

şi se numeşte otravă o substanţă pentru care :

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \left(\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial x}\right) < 0. \tag{193}$$

Se observă că reacţiile acceptoare sînt accelerate de o impuritate donoare şi frînate de o impuritate acceptoare şi invers pentru reacţiile donoare. O reacţie poate acţiona pe un domeniu de temperatură ca promotor şi în altul ca otravă. Actualmente se foloseşte denumirea de modificator.

Chimisorbţia şi cataliza pe o suprafaţă reală. Orice modificare a suprafeţei ideale modifică adsorbţia şi proprietăţile catalitice. Defectele care apar sînt macroscopice şi microscopice. Fisurile, porii etc. aparţin defectelor macroscopice. Defectele microscopice, de ordinul constantei reţelei, constau din goluri libere, atomi străini sau proprii sau ansambluri de atomi pe suprafaţă. Chiar particulele chimisorbite produc o perturbare a suprafeţei.

Microdefectele au următoarele proprietăţi : posedă o anumită mobilitate care creşte cu temperatura, interacţionează, se atrag, se resping, şi se pot grupa în ansambluri. „Reacţiile" între ele pot fi exoterme şi endoterme. „Reacţiile" pot face să dispară sau să apară microdefecte. Combinarea unui gol cu un atom sau ion din interstiţii face să dispară defectele. Ele sînt centre pentru electroni liberi sau defecte, deci centre de valenţe libere.

Microdefectele influenţează proprietăţile adsorbante şi catalitice sau poziţia nivelului E. Fermi (primul mecanism) şi faptul că ele acţionează ca centre de adsorbţie (al doilea mecanism). Teoretic, chimisorbţia pe defecte a fost studiată de B o n t s c h — B r u j e w i t s c h (1935), K. H a u f f e (1958) etc.

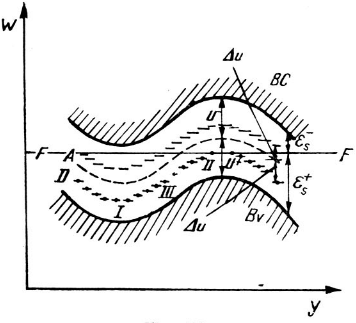


Fig. 400

În cadrul primului mecanism sînt date în fig. 400 poziţiile benzilor de conducţie şi de valenţă, nivelul E. Fermi F, nivelul particulelor chimisorbite acceptoare A sau donoare D într-o coordonată paralelă cu suprafaţa. Nivelul particulelor adsorbite CC fiind plasat diferit faţă de nivelul E. Fermi FF, în domeniul *I* particulele adsorbite sînt legate prin legătură *n* de suprafaţă, în *II* prin legătură *p* şi în *III* prin legături slabe. Deci din cauza repartiţiei neomogene a defectelor apar porţiuni cu activitate catalitică diferită pe suprafaţă.

Mecanismul al doilea este schițat în fig. 401 care prezintă adsorbția atomului C la centrul F al unei rețele ionice M^+R^- notată simbolic CL. Centrul S ionizat se notează DpL. Legătura puternică acceptoare (de doi electroni) și cea slabă (de un electron) se notează respectiv CDL și CDpL.

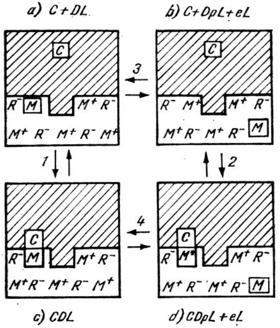


Fig. 401

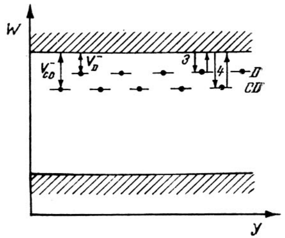


Fig. 402

Prima este o adsorbție la centrul F, a doua la centrul F ionizat. Centrul F în fig. 401, *a*, reprezintă un loc liber de nemetal cu electronul în jurul său, iar fig. 401, *d*, cu electronul separat de centru :

$$1)\ \mathrm{C} + \mathrm{DL} \rightleftarrows \mathrm{CDL} \qquad q^- \tag{194}$$

$$2)\ \mathrm{C} + \mathrm{D}p\mathrm{L} \rightleftarrows \mathrm{CD}p\mathrm{L} \qquad q^0 \tag{195}$$

$$3)\ \mathrm{D}p\mathrm{L} + \mathrm{eL} \rightleftarrows \mathrm{DL} \qquad v_{\mathrm{D}}^- \tag{196}$$

$$4)\ \mathrm{CD}pL + \mathrm{eL} \rightleftarrows \mathrm{CDL} \qquad v_{\mathrm{CD}}^- \tag{197}$$

Valorile căldurilor de reacție sînt legate prin relația

$$q^- = q^0 + (v_{\mathrm{CD}}^- - v_{\mathrm{D}}^-) \tag{198}$$

Din fig. 402 se poate trage concluzia că pentru cazul în care atomii C sînt donori $v_{\mathrm{CD}}^- > v_{\mathrm{D}}^-$ pentru $q^- > q^0$. Pentru cazul în care atomii C sînt acceptori $v_{\mathrm{CD}}^- < v_{\mathrm{D}}^-$ pentru $q^- < q^0$. În primul caz nivelul E. Fermi se deplasează în sus, în al doilea în jos. Concentrația defectelor depinde de temperatură și de biografia probei (O. M. P o l t o r a k-1958).

Energetica reacțiilor catalitice eterogene. *Scrierea ecuației cinetice.* Pentru stabilirea ecuațiilor cinetice, trebuie cunoscută starea fizică a compușilor reactanți sau a produșilor, stoechiometria reacției și starea de echilibru a reacției. În cazul reacțiilor complexe, catalizatorul adesea favo-

rizează una dintre reacții. Cînd vitezele reacției directe și inverse sînt comparabile, se iau ambele în considerare. Cînd cea directă este foarte rapidă, cea inversă se neglijează. Aproape toate reacțiile se fac pe etape.

Reacția simplă A + B → M accelerată de catalizatorul C comportă cel puțin trei etape :

$$A + C \rightarrow CA \tag{199}$$

$$CA + B \rightarrow CM \tag{200}$$

$$CM \rightarrow M + C \tag{201}$$

adică adsorbția lui A pe C, reacția lui B cu A adsorbit și desorbția compusului format. Se spune că este vorba de un mecanism staționar cînd concentrația intermediarilor este neglijabilă în raport cu a produșilor. Scriind condiția de a nu se acumula acești intermediari, viteza de formare este egală cu cea de descompunere. În cazul reacțiilor statice, staționaritatea nu este necesară așa cum se întîmplă într-un sistem deschis cînd staționaritatea este necesară pentru toți compușii adsorbiți. Cînd o reacție nu este staționară se descompune în etape staționare fiecare cu o viteză proprie. În procesul unei reacții există etape determinante.

Se studiază viteza unei reacții în fază gazoasă :

$$A + 3B = AB_3 \tag{202}$$

admițînd mecanismul staționar :

$$1)\ A + B \rightarrow AB \tag{203}$$

$$2)\ AB + B \rightarrow AB_2 \tag{204}$$

$$3)\ AB_2 + B \rightarrow AB_3 \tag{205}$$

Condițiile de staționaritate indică relația $v_1 = v_2 = v_3$. Cu reacția (203) ireversibilă se obține :

$$v = v_1 = k_1\, c_A \cdot c_B \tag{206}$$

Relația (206) este satisfăcătoare, deoarece v depinde de concentrațiile reactanților.

Dacă a doua etapă este ireversibilă, se scrie :

$$v = v_2 = k_2\, c_{AB} \cdot c_B \tag{207}$$

c_{AB} fiind o concentrație foarte mică, greu de măsurat, trebuie eliminată.

Pentru aceasta se face ipoteza că etapa întîi este aproape la echilibru :

$$v = v_1 - v_{-1} = v_2 \quad \text{sau} \quad v_1 = v_2 + v_{-1} \tag{208}$$

Dacă se admite viteza v_1 şi $v_{-1} \gg v_2$ se obţine $v_1 \sim v_{-1}$. Prima etapă fiind aproape la echilibru, se poate scrie relaţia :

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_{AB} \text{ şi } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{209}$$

Din relaţia (207) se scrie :

$$v = v_2 = \frac{k_2 c_B k_1 c_A c_B}{k_{-1}} = k_2 K c_A c_B^2 \tag{210}$$

Cu valorile $v_1 = 1000$; $v_{-1} = 990$; $v_2 = 10$ şi $k_{-1} c_{AB} = 0,99$ $k_1 c_A c_B$, echilibrul este realizat la circa 1%. Se zice că etapa doi este determinantă fiindcă se poate egala viteza globală cu cea a etapei doi presupunînd că celelalte etape sînt la echilibru.

Nu există însă în realitate motive să se presupună ca vitezele elementare să fie de o mărime diferită spre a fi etape determinante. Totuşi, fiindcă k_1, k_{-1}, k_2 variază diferit cu temperatura, s-ar putea să existe domenii cu etape determinante.

Cînd nu există etape determinante, condiţia de staţionaritate permite să se scrie pentru c_{AB} :

$$k_1 c_A c_B - k_{-1} c_{AB} = k_2 c_{AB} c_B \text{ de unde } c_{AB} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B} \tag{211}$$

şi pentru expresia generală a vitezei :

$$v = k_2 c_B \left(\frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B} \right) \tag{212}$$

Cînd reacţia este limitată de echilibru se poate admite că toate etapele sînt la echilibru afară de una. Viteza globală este egală cu cea a etapei ce nu este la echilibru.

Admiţînd că în schema de mai sus, a doua etapă este în afara echilibrului, restul etapelor fiind la echilibru se scrie :

$$v = v_2 = k_2 c_{AB} c_B - k_{-2} c_{AB_2} \tag{213}$$

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_{AB} \text{ de unde } c_{AB} \approx k_1 c_A c_B \tag{214}$$

$$k_3 c_{AB_2} \, . \, c_B = k_{-3} c_{AB_3} \text{ de unde } c_{AB_2} \cong \frac{k_{-3} c_{AB3}}{c_B} \tag{215}$$

ceea ce conduce la relaţia :

$$v = k_2 k_1 c_A c_B^2 - \frac{k_{-2} k_{-3} c_{AB}}{c_B} \tag{216}$$

Aici, primul membru reprezintă viteza de la stînga la dreapta și al doilea de la dreapta la stînga. Valorile c_{AB}, c_{AB_2} de mai sus, sînt aproximate și sînt valabile pentru un domeniu de temperatură.

Reprezentări grafice. Admițînd în teoria vitezelor absolute de reacție că o etapă elementară A→M este formată din două stadii, unul de formare a complexului activat critic A* cu concentrație aproximativă $A \rightleftarrows A^*$ și apoi al doilea stadiu de transformare a acestuia în M cu viteza:

$$v = q\, c_A \tag{217}$$

unde $q = \frac{RT}{hN}$ în care q este frecvența de descompunere a complexului activat, se poate scrie:

$$v = q\, c_{A^*} \text{ și } c_{A^*} = K^*\, c_A \tag{218}$$

Valoarea constantei de echilibru K^* este funcție de entalpia și entropia standard de activare:

$$R \ln K^* = \Delta S_0^* - \frac{\Delta H_0^*}{T} \tag{219}$$

de unde:

$$v = c_A \exp\ (\Delta S_0^* / R - \Delta H_0^* / RT) \tag{220}$$

Dacă se compară relația (219) cu:

$$v = k_1 c_A \tag{221}$$

decurge:

$$\frac{RT}{k_1} \ln \frac{q}{k_1} = \Delta H_0^* - T\, \Delta S_0^* \tag{222}$$

Amintindu-se definiția potențialului chimic:

$$\mu_Y = H_Y - TS_Y \tag{223}$$

sau

$$\mu_Y = \mu_Y^0 + RT \ln\ c_Y \tag{224}$$

și notînd stadiile succesive prin porțiuni arbitrare pe abscise și potențialele chimice standard pe ordonată (fig. 403) se obține diferența între două puncte A și A* :

$$\Delta\mu_0 = \Delta H_0^* - T\, \Delta S_0^* = RT \ln \frac{q}{k_1} \tag{225}$$

care reprezintă, la o anumită scară, în coordonate logaritmice inversul constantei cinetice a reacţiei directe k_1. Cînd maximul graficului creşte, constanta cinetică scade. Saltul MA reprezintă constanta cinetică a reacţiei inverse k_{-1} şi diferenţa AM constanta de echilibru a reacţiei. Scriind pe $RT\ln c_A$ deasupra nivelului A, se ajunge la nivelul 1 de la care se trece uşor la $RT\ln c_A^*$ (dacă există echilibru, potenţialele chimice complete sînt egale) care este o măsură a vitezei de reacţie directe. Diferenţa $\Delta\mu$ reprezintă dezechilibrul reacţiei care scade în timpul ei, fiindcă c_A scade şi c_M creşte.

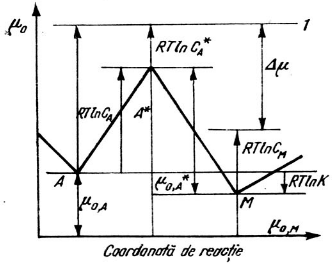


Fig. 403

Pentru o reacţie în două etape care se poate scrie :

$$A \xrightarrow[1]{A^*} X \xrightarrow[2]{M^*} M \qquad (226)$$

există posibilităţile date în fig. 404 din care se discută cîteva cazuri.

C a z u l a. Reacţia este completă. Potenţialul $\mu_{0,M}$ este mult mai mic decît $\mu_{0,A}$ deoarece $\mu_{0,A} - \mu_{0,M} = \Delta\mu_0 - RT \ln K$ este negativ. Deci K este net mai mare decît unitatea. Sistemul este staţionar deoarece pro-

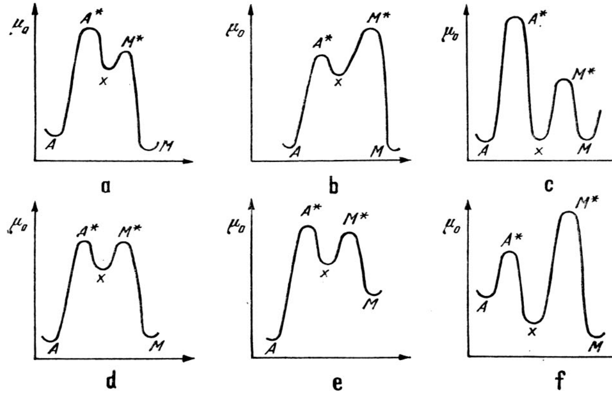


Fig. 404

dusul intermediar X este termodinamic foarte instabil în raport cu reactantul A. Viteza inversă v_{-1} este neglijabilă în raport cu viteza directă v_2, deoarece saltul XA* este mai mare decît XM*. Viteza inversă v_{-2} este de asemenea neglijabilă. Condiţia de staţionaritate $v = v_1 = v_2$ se reduce la $v_1 = v_2$. Deci $v_A = k_1 c_A = k_2 c_X$ de unde se deduce:

$$c_X = k_1 c_A / k_2 \tag{227}$$

C a z u l b. Reacţia este completă ($\mu_{0,A} > \mu_{0,M}$). Intermediarul X se transformă mai uşor în reactantul A decît în produsul M. Reacţia cu viteza inversă v_{-2} este neglijabilă. Există staţionaritate (valoarea ridicată a lui $\mu_{0,M}$) şi deci:

$$v = v_1 = v_{-1} = v_2 = k_2 c_X \tag{228}$$

Întrucît $k_1 c_A = k_{-1} c_X$ se obţine:

$$c_X = \frac{k_1 c_A}{k_{-1}} \quad \text{şi} \quad v = \frac{k_2 k_1 c_A}{k_{-1}} \tag{229}$$

C a z u l f. Reacţia este completă şi sistemul nestaţionar. Reactantul se transformă în X care este convertit apoi în M. Există două reacţii stoechiometric independente, cu viteze de reacţii diferite.

Exemple de cataliză eterogenă. O x i d a r e a c a t a l i t i c ă a h i d r o g e n u l u i. Reacţia gazului detonant poate fi iniţiată în fază gazoasă prin atomi de hidrogen. Atomii de oxigen sînt activi numai la temperaturi mari. Catalizatorii metalici adsorb oxigenul în stare atomică. O moleculă de hidrogen poate da cu acest oxigen adsorbit doi radicali OH:

$$\begin{array}{c} | \\ -\mathrm{Pt}-\mathrm{O} \\ | \\ -\mathrm{Pt}-\mathrm{O} \\ | \end{array} \quad \xrightarrow{H_2} \quad \begin{array}{c} | \\ -\mathrm{Pt}-\mathrm{OH} \\ | \\ -\mathrm{Pt}-\mathrm{OH} \\ | \end{array} \tag{230}$$

S-a presupus că doi radicali OH reacţionează cu o moleculă de hidrogen formînd apă, care se desoarbe uşor. Acest lucru este imposibil fiindcă molecula de hidrogen nu poate ajunge la oxigen din cauza stratului de hidrogen.

Se poate admite, fie că reacţionează doi radicali OH care dau o moleculă de apă ce se desoarbe şi rămîne un loc liber şi un atom de oxigen, fie că există un loc liber între radicali, pe care se adsoarbe o moleculă de hidrogen care reacţionează cu radicalul. Complexul activat format din două centre şi din două molecule se descompune cu formarea produşilor de reacţie care se desorb.

Dacă suprafaţa este complet ocupată de oxigen, hidrogenul nu se mai poate adsorbi şi reacţia este de ordin zero în raport cu oxigenul şi unu în raport cu hidrogenul. Această ipoteză se verifică experimental.

67 – c. 1422

La temperaturi înalte și în exces de hidrogen, reacția este așa de rapidă încît atomii de oxigen dispar mai repede decît se pot înlocui prin adsorbție. Deci viteza de adsorbție a oxigenului este determinantă și proporțională cu presiunea oxigenului.

În exces de oxigen, viteza este proporțională cu presiunea hidrogenului, așa cum a constatat I. Langmuir la presiuni joase și temperaturi de 900—1500°K. Pe paladiu (Wagner și K. Hauffe) la circa 180°C, viteza de oxidare este împiedicată de un exces de hidrogen proporțional cu presiunea lui parțială. Apa se desoarbe greu, ceea ce înseamnă că complexul format de doi radicali OH este foarte stabil, deci un alt motiv de împiedicare. Rezultatele se reprezintă cu ajutorul ecuației:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k \frac{[H_2]}{(1+b\,[H_2O])} \tag{231}$$

Oxidarea oxidului de carbon. Această reacție a fost studiată de T. Takaishi (1956), K. Hauffe și E. G. Schlosser (1956). Unul din mecanismele care se pot imagina pleacă de la premisa că oxigenul este adsorbit pe suprafață sub formă de radical-ion și apoi se adsoarbe oxidul de carbon. Se formează un radical-ion CO_2^- care apoi se neutralizează. N. P. Kejer, S. S. Roghinski și I. S. Sasonova (1956—1957) au studiat această reacție pe diferite probe de oxid de nichel NiO care se deosebeau prin adaosurile respective (Li_2O). Ionii divalenți de nichel din punctele rețelei au fost înlocuiți parțial cu ioni monovalenți de litiu care au rolul de acceptori. Adaosul de litiu la oxidul de nichel trebuie să scadă nivelul E. Fermi (scăderea lui ε_v^+) și fiindcă oxidul de nichel este bun semiconductor *p*, trebuie să rezulte o creștere a conductibilității ceea ce se observă în realitate.

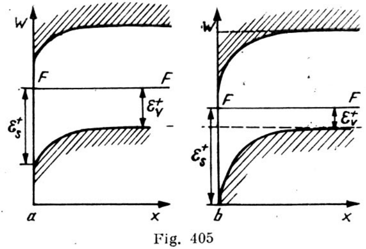


Fig. 405

S-a găsit o variație inversă între activitate și conductibilitate. Cu cît mai mare este conductibilitatea, cu atît mai mică este activitatea. Litiul cuprins în cristal acționează ca o otravă. Era de așteptat aceasta,

fiindcă prin introducerea litiului în rețea, adsorbția oxigenului (gaz acceptor) este impiedicată și adsorbția oxidului de carbon (gaz donor) este favorizată. Rezultatele lui S. S. R o g i n s k i și colaboratorii săi sînt contrare și în dezacord cu teoria. Discrepanța dispare cînd la aceleași probe se determină energia de desorbție. Adaosul de litiu nu mărește energia de desorbție cum ar fi de așteptat ci o micșorează. Aceasta pledează pentru o încărcare pozitivă a suprafeței la amestecare cu litiu. Dacă conductibilitatea electrică variază invers cu energia de desorbție se trage concluzia că în cazul în speță o micșorare a nivelului E. Fermi intern ε_v^+ nu este însoțită de o micșorare ci de o mărire a distanței nivelului E. Fermi la banda de valență ε_v^+ contrar prevederilor (fig. 405). Fig. 405, *a*, corespunde unei probe cu puțin litiu pe cînd *b* cu mult litiu. Se poate explica acest lucru dacă se admite că atomii de litiu se găsesc în exces pe suprafață și în interstiții. În acest fel, îndeplinesc funcția de donori.

Pentru descompunerea oxidului de diazot pe oxid de nichel cu diferite conținuturi de oxid de aluminiu (III), G. R i e n ä c k e r (1959) a găsit o proporționalitate între activitatea catalitică și conductibilitatea electrică.

BIBLIOGRAFIE

Atanasiu, I. A. *Manual de electrochimie generală.* București, Editura didactică și pedagogică, 1963.

Atanasiu, I., A. Facsko, G. *Electrochimie.* București, Editura tehnică, 1958.

Ballhausen, C.J. *Introduction to Ligand Field Theory,* New York, McGraw-Hill, 1962.

Ballhausen, C. J., Gray, H. B. *Molecular Orbital Theory.* New York, McGraw-Hill, 1965.

Basolo, F., Pearson, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions,* Ed. 2, New York, J. Wiley, 1967.

Blohințev, D. I. *Bazele mecanicii cuantice* (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1954.

Cădariu, I. *Chimie fizică.* Vol. I, București, Editura tehnică, 1967.

Castelfranchi, G. *Fisica moderna atomica e nucleare.* Ed. II, Milano, Ulrico Hoepli, 1964.

Claudel, B. *La catalyse en laboratoire et dans l'industrie.* Paris, Masson et C[ie], 1967.

Codarcea, Al. *Mineralogie.* Vol. I, Cristalografia. București, Editura didactică și pedagogică, 1965.

Coulson, C. A. *Valence.* Ed. 2, London, Oxford University-Press, 1961.

Daudel, R., Lefebre, R., Moser, C. *An Introduction to the Methods of Quantum Chemistry* New York, Interscience, 1959.

Eggert, J., Hock, L. *Traité de chimie phisique.* Vol. I, II, III, Paris, Dunod, 1947.

Erdey-Gruz, T., Schay, G. *Chimie fizică teoretică* (trad. din l. maghiară). Vol. I, II, București, Editura tehnică, 1958.

Fermi, E. *Moleküle und Kristalle.* Johan Ambrosius Barth, Verlag-Leipzig, 1938.

Frenkel, I. I. *Introducere în teoria metalelor* (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1953.

Frost, A. A., Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism.* New York, J. Wiley & Sons, 1956.

Haïssinsky, M. *Nuclear Chemistry and Its Applications,* Reading (Mass), Addison-Wesley, 1964.

Hartmann, H. *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischen Grundlage.* Berlin, Springer-Verlag, 1954.

Harvey, K. B., Porter, B. G. *Introduction to Physical Inorganic Chemistry.* Reading (Mass), Addison-Wesley, California, 1967.

Karapetianț, M. H. *Termodinamică chimică.* București, Editura tehnică, 1956.

Ketelaar, J. A. A. *Chemical Constitution.* Ed. 2, Amsterdam, Elsevier, 1958.

Kireev, V. A. *Curs de chimie fizică* (trad. din l. rusă). Ed. 2, București, Editura tehnică, 1962.

Kkirkwood, J. G., Openheim, I. *Chemical Thermodynamics.* New York, McGraw-Hill, 1961.

Kondratiev, V. N. *La structure des atomes et des molecules* (trad. din l. rusă). Paris, Masson, et C[ie], 1964.

Nenițescu, C. D. *Chimie generală.* București, Editura tehnică 1963.

Niac, G., Schonberger, E. Chimie fizică. Vol. III, București, Editura tehnică, 1970.

Niac, G. *Chimie fizică.* București, Editura didactică și pedagogică, 1966.

Oniciu, L., Zsakó I. *Chimie fizică.* Vol. II, București, Editura tehnică, 1968.

Pannetier, G., Souchay, P. *Chimie generale.* Vol. I. Atomistique. Vol. II, Thermodinamique chimique, Vol. III. Cinetique chimique. Paris, Masson et C[ie], 1962—1964.

Partington, J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry.* Vol. I—V, London Longmans, Green & Co, 1949—1954.

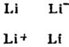
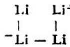
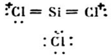
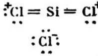
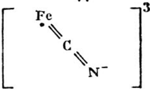
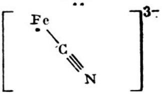
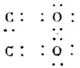
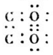
Pascal, P. *Chimie générale.* Vol. I—IV, Paris, Masson et C[ie], 1949—1952.

Pauling, L. The Nature of Chemical Bond. Ed. 3, Ithaca (N. Y.), Cornell University Press, 1960.

Popescu, A. *Catalyse étérogène* (litografiat), U.N.E.A. Alger. 1964—1965.

Sanielevici, A. S. *Radioactivitatea.* Vol. I, București, Editura Academiei R.P.R., 1956.
Sergiescu, V. *Introducere în fizica solidului.* București, Editura tehnică, 1954.
Spolski, E. V. *Fizica atomică,* (trad. din l. rusă). Vol. I, II, București, Editura tehnică, 1954.
Streitwieser, A. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry.* New York, Interscience, 1961.
Tilenschi, S. *Chimia coloidală. București,* Editura tehnică, 1964.
Ursu, I. *Rezonanța electronică de spin,* București, Editura Academiei R.S.R., 1965.
Veselov, M. G. *Teoria cuantică a atomului și moleculei* (trad. din l. rusă). București, Editura tehnică, 1957.
Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry.* London Oxford, University-Press, 1961.
Wiemann, V., Pascal, V., Chuche, J. *Relations entre la structure et les propriétés physiques.* Paris, Masson et C^ie^, 1965.

ERATĂ

Nr. crt.	Pag.	Rînd	În loc de	Se va citi
1	199	formula (93)	$\left(2E + \frac{2Z}{r} = \frac{l(l+1)}{r^2}\right)$	$\left(2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)$
2	302	formula (183)	$+ {}^{0}_{0}\bar{\nu}$	$+ {}^{0}_{0}\nu$
3	337	9 s	: Ö : : C̈ : : Ö :	: Ö : : C : : Ö :
4	342	formula		
5	347	11 j	$\frac{H\ 0{,}10}{I} F^{0,95}\ \frac{H\ 0{,}55}{II} F^{0,45}\ \frac{H+0{,}55}{III}\ F^{-0,45}$	$H \frac{1{,}10}{I} F^{0,95}\ H^{0,55} \frac{}{II} F^{1,45}\ H^{0,45} \frac{}{III} F^{-1,45}$
6	381	Tabelul 72 Col 1	C_4H_4	C_6H_6
7	407	4 j		
8	426	6 j	$\equiv C - C^- = C =$	$\equiv C - C^- = C =$
9	431	3s		
10	437	formula XI		
11	582	formula (228)	$K_p\ \frac{p_{CaO}\ p_{CaO_2}}{p_{CaCO_3}} = Kp_{CO_2}$	$K_p = \frac{p_{CaO}\ p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}} = Kp_{CO_2}$
12	590	13,14 j	dizolvantului	dizolvatului
13	645	4 s	proporţiile	proprietăţile
14	691	formula (68) şi (70)	K_p	Kp
15	775	8 j	$\cdots(145)\cdots(144)\cdots(145)\cdots$	$\cdots(144)\cdots(145)\cdots(135)\cdots$
16	787	15 j	valoarea E°	valoarea E_1°
17	822	6 j	la catod	la anod
		5 j	la anod	la catod
18	847	13 j	p_{H_2O}	$= p_{H_2O}$
		12 j	$= p_{H_2O}$	$= \sqrt{p_{H_2O}} =$
19	893	13 s	de tipul (10)	de tipul (12)
20	965	formula		
21	989	7 s	de 10 mm Hg heliu	de 10 mm heliu
22	1009	formula (2)	$= Fe^{2+} = Cu^{2+}$	$= Fe^{2+} + Cu^{2+}$
23	1009	formula (3)	A′C′	AC
24	1037	21 s	(v. fig. 201)	(v. fig. 163)
25	1048	11 j	$= CH_3CH_2O$	$, R = CH_3CH_2O$
26	1049	4 s	(v.p. 1405)	(v.p. 1046)
27	1055	formula (222)	$\frac{RT}{k_1} \ln$	$RT \ln$